# REDOXAKTIVE IONISCHE FLÜSSIGKEITEN AUF DER BASIS VON EISEN-SCHWEFEL-CLUSTERN ALS NEUE ELEKTROLYTE FÜR REDOX-FLOW-BATTERIEN

Christian Modrzynski

Dissertation Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor der Naturwissenschaften

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie Fachbereich Chemie Universität Hamburg

2018

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von März 2013 bis Juli 2018 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Burger am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie an der Universität Hamburg.

Erster Gutachter: Prof. Dr. P. Burger

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. G. A. Luinstra

Datum der Disputation: 14.09.2018

### DANKSAGUNG

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Peter Burger für die Überlassung und Betreuung des herausfordernden und spannenden Themas sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen, die stete Unterstützung und die gewährten Freiräume danken.

Prof. Dr. Gerrit Luinstra danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Alf Mews und Dr. Thomas Hackl möchte ich für ihre Beteiligung an der Disputation danken.

Allen jetzigen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe (Bernhard, Carl, Daniel, Friedrich, Mandy, Max, Natascha, Sven, Tabea, Wiebke, Yan) möchte ich für die angenehme Atmosphäre und die vielen Gespräche wissenschaftlicher und nichtwissenschaftlicher Natur danken.

Insbesondere Dr. Bernhard Bugenhagen danke ich für die Hilfe beim Lösen von Kristallstrukturen sowie Max Völker für das unermüdliche Suchen nach Kristallen. Uta Sazama danke ich für die Durchführung der thermochemischen Messungen. Dr. Daniel Szopinski möchte ich für die Durchführung der rheologischen Messungen unter "belästigenden" Bedingungen danken.

Weiterhin möchte ich allen Studenten, die meine Arbeit im Labor und im ISP unterstützt haben, danken.

Danken möchte ich auch allen Mitgliedern des *tubulAir±*-Projekts, für die vielen Diskussionen und Vorschläge. Insbesondere Simon Ressel gilt mein Dank, für die zahlreichen, praktischen und theoretischen Hinweise zu RFBs sowie die Geräte-Leihgaben, die meine Arbeit erleichtert haben.

Ein besonderer Dank gilt auch Basti, nicht nur für seine Hilfe im Labor, sondern auch für die vielen gemeinsamen "interdisziplinären Forschungsprojekte". Ihm, Sven, Steffi sowie den anderen unregelmäßigen Teilnehmern des "Viertel–Nach"-Stammtischs danke ich für die vielen unterhaltsamen Tischgespräche.

Zu guter Letzt danke ich ganz besonders meiner Freundin und meiner Familie für die tatkräftige und moralische Unterstützung, die mir stets den Rücken frei gehalten haben.

# **INHALTSVERZEICHNIS**

| 1 | EINLEITUNG   | 1  |
|---|--|----|
|   | 1.1 Energiespeicher  | 1  |
|   | 1.2 Energiedichte von Redox-Flow-Batterien   | 6  |
|   | 1.3 Redoxaktive ionische Flüssigkeiten   | 12 |
| 2 | ZIELSETZUNG  | 15 |
| 3 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION  | 17 |
|   | 3.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung  | 17 |
|   | 3.1.1 Methanthiolat-Cluster  | 17 |
|   | 3.1.2 Trifluoroethanthiolato-Cluster   | 20 |
|   | 3.1.3 Hexanthiolato-Cluster  | 23 |
|   | 3.1.4 <i>tert</i> -Butanthiolato-Cluster   | 24 |
|   | 3.1.5 Synthese von Clustern mit Kationen ionischer Flüssigkeiten                                       | 25 |
|   | 3.1.6 Synthese reduzierter Cluster [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> | 29 |
|   | 3.1.7 Hochskalierung der Elektrolyt-Synthese   | 31 |
|   | 3.1.8 Kosten des Elektrolyten  | 36 |
|   | 3.2 Thermo- und physikochemische Charakterisierung   |    |
|   | 3.2.1 Schmelzpunkte  | 39 |
|   | 3.2.2 Thermische Stabilität  | 42 |
|   | 3.2.3 Viskosität   | 47 |
|   | 3.2.4 Elektrische Leitfähigkeit  | 51 |
|   | 3.3 Elektrochemische Charakterisierung   | 56 |
|   | 3.3.1 Methanthiolato-Cluster   | 57 |
|   | 3.3.2 Hexanthiolato-Cluster  | 61 |
|   | 3.3.3 <i>tert</i> -Butanthiolato-Cluster   | 64 |
|   | 3.3.4 Trifluoroethanthiolato-Cluster   | 66 |
|   | 3.3.5 Diffusionskoeffizienten  | 68 |
|   | 3.3.6 Temperaturabhängigkeit   | 71 |
|   | 3.4 RFB-Messungen des Eisen-Schwefel-Clusters  | 74 |
|   | 3.4.1 Positives Redoxpaar  | 74 |
|   | 3.4.1.1 Hexacyanoferrat  | 75 |
|   | 3.4.1.2 Ferrocendisulfonat   | 76 |

|   | 3.4.1.3 Bromid/Tribromid   | 77  |
|---|--|-----|
|   | 3.4.2 Theoretische Energiedichte   | 78  |
|   | 3.4.3 Zellmessungen  | 80  |
|   | 3.4.3.1 Grundsätzliche Erwägungen  | 80  |
|   | 3.4.3.2 [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]-Ferrocendisulfonat- und Hexacyanoferrat-RFB.           | 82  |
|   | 3.4.3.3 [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]-Bromid RFB   | 84  |
|   | 3.4.3.4 Impedanz und Polarisationskurven   | 92  |
|   | 3.4.4 Fazit  | 95  |
| 4 | ZUSAMMENFASSUNG  | 97  |
| 5 | Abstract   | 101 |
| 6 | Experimenteller Teil   | 103 |
|   | 6.1 Allgemeines  | 103 |
|   | 6.2 Analytische Methoden   | 103 |
|   | 6.3 Redox-Flow-Batterie-Messungen  | 106 |
|   | 6.4 Synthesen  | 107 |
|   | 6.4.1 Thiol-Verbindungen   | 107 |
|   | 6.4.2 Tetramethylammonium-Salze (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SR) <sub>4</sub> ] | 108 |
|   | 6.4.3 (IL) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SMe) <sub>4</sub> ]   | 110 |
|   | $(IL)_{2}[Fe_{4}S_{4}(S^{t}Bu)_{4}]$   | 115 |
|   | 6.4.4 (IL) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SHex) <sub>4</sub> ]  | 120 |
|   | 6.4.5 (IL) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]  | 124 |
|   | 6.4.6 [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>  | 129 |
|   | 6.4.7 Katholyte  | 130 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS   | 133 |
| 8 | ANHANG   | 143 |
|   | 8.1 Angaben zu den Kristallstrukturen  | 143 |
|   | 8.1.1 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SMe) <sub>4</sub> ]                          | 143 |
|   | 8.1.2 (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]·THF                     | 144 |
|   | 8.1.3 BMIm <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (S <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ]                           | 145 |
|   | 8.2 NMR-Spektren   | 146 |
|   | 8.3 Thermochemische Daten  | 210 |
|   | 8.4 Verwendete Gefahrstoffe  | 214 |

# **ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS**

| [Fc(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> | Ferrocen-1,1'-disulfonat  |
|--|---|
| [Fc(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> ]              | Ferrocen-1,1'-disulfonsäure   |
| [SEt]  | Tetrakis(ethanthiolato)tetrakis(sulfido)tetraferrat(2-)                 |
| [SHex]   | Tetrakis(n-hexanthiolato)tetrakis(sulfido)tetraferrat(2-)               |
| [SMe]  | Tetrakis(methanthiolato)tetrakis(sulfido)tetraferrat(2-)                |
| [S <sup>t</sup> Bu]                                | Tetrakis( <i>tert</i> -butanthiolato)tetrakis(sulfido)tetraferrat(2-)   |
| [Stfe]   | Tetrakis(2,2,2-trifluoroethanthiolato)tetrakis(sulfido)-tetraferrat(2-) |
| [Stfe] <sup>3-</sup>                               | Tetrakis(2,2,2-trifluoroethanthiolato)tetrakis(sulfido)-tetraferrat(3-) |
| Ac   | Acetyl  |
| acac   | Acetylacetonat  |
| AN   | Akzeptorzahl (Acceptor Number)  |
| BMIm   | 1-Butyl-3-methylimidazolium   |
| BMPyr  | 1,1-Butylmethylpyrrolidinium  |
| CV   | Cyclovoltammetrie   |
| d  | Dublett   |
| DCM  | Dichlormethan   |
| DDMIm  | 1,3-Didecyl-2-methylimidazolium   |
| DMSO   | Dimethylsulfoxid  |
| DN   | Donorzahl (Donor Number)  |
| DSC  | Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)               |
| ED   | Energiedichte   |
| EI   | Elektronenstoßionisation  |
| EIS  | Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie                                 |
| EMIm   | 1-Ethyl-3-methylimidazolium   |
| Et   | Ethyl   |
| Et <sub>3</sub> S                                  | Triethylsulfonium   |
| Fc   | Ferrocen  |
| HDMIm  | 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium   |
| Hex  | Hexyl   |
| HMIm   | 1-Hexyl-3-methylimidazolium   |

| HSAB                   | Harte und weiche Säuren und Basen (Hard and Soft Acids and Bases) |
|------------------------|---|
| IL                     | Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)                               |
| ILRFB                  | Ionische-Flüssigkeit-basierte Redox-Flow-Batterie                 |
| <sup><i>i</i></sup> Pr | iso-Propyl  |
| KPG                    | Kerngezogenes Präzisionsglasgerät                                 |
| m                      | Multiplett  |
| Me                     | Methyl  |
| mnt                    | Maleonitrildithiolat  |
| MS                     | Massenspektrometrie   |
| NMR                    | Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)                     |
| NTf <sub>2</sub>       | Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid                                  |
| ORTEP                  | Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot                                  |
| P <sub>1444</sub>      | Tributylmethylphosphonium   |
| P44414                 | Tributyltetradecylphosphonium                                     |
| P <sub>66614</sub>     | Trihexyltetradecylphosphonium                                     |
| P8888                  | Tetraoctylphosphonium   |
| РОМ                    | Polyoxometallat   |
| q                      | Quartett  |
| RFB                    | Redox-Flow-Batterie   |
| RT                     | Raumtemperatur  |
| SCE                    | Kalomelelektrode (Satured Calomel Electrode)                      |
| SHE                    | Standardwasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode)        |
| t                      | Triplett  |
| TBA                    | Tetrabutylammonium  |
| <sup>t</sup> Bu        | <i>tert</i> -Butyl  |
| ТЕМРО                  | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyl- <i>N</i> -oxyl                    |
| tfe                    | 2,2,2-Trifluoroethyl  |
| TGA                    | Thermogravimetrische Analyse                                      |
| THF                    | Tetrahydrofuran   |
| ТМА                    | Tetramethylammonium   |
| VRFB                   | Vanadium-Redox-Flow-Batterie                                      |

### **1 EINLEITUNG**

### **1.1 Energiespeicher**

Elektrische Energie stellt insbesondere in der heutigen Zeit eine der wichtigsten Energieformen dar und ist in der modernen Welt unverzichtbar geworden. Daher wird ca. ein Drittel der in Deutschland benötigten Primärenergie in elektrische Energie umgewandelt.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahren steigt dabei der Anteil der sogenannten "erneuerbaren Energien" an der Stromerzeugung kontinuierlich an und hat im Jahr 2017 bereits 36 % erreicht (Abbildung 1). Der größte Teil stammt dabei von Photovoltaik- und Windkraftanlagen, deren Stromerzeugung jedoch mit den meteorologischen Gegebenheiten schwankt. Nur die weniger verbreiteten Biomasse- und Wasserkraftanlagen erlauben eine regulierbare, an den Bedarf angepasste Stromerzeugung. Der größte Zuwachs beim Ausbau der "erneuerbaren Energien" erfolgt jedoch im Bereich von Windkraft und Photovoltaik, sodass die Stabilität der Stromerzeugung abnimmt.<sup>[2]</sup>



Abbildung 1: Entwicklung der Stromerzeugung aus "erneuerbaren Energien" in Deutschland.<sup>[2]</sup>

Der Anteil der eingespeisten elektrischen Energie aus Photovoltaik und Windkraft schwankt dabei zwischen 5 und 60 % (Abbildung 2), was dazu führt, dass die Differenz durch konventionelle Kraftwerke (Gas-, Kohle- und Kernkraftwerke) ausgeglichen werden muss. Nach heutigem Stand werden aller Voraussicht nach diese Kraftwerke mittelfristig nicht mehr zur Verfügung stehen. Daher ist es erforderlich alternative Technologien zu entwickeln, die in der Lage sind, die schwankende Stromproduktion zu glätten. Diese Schwankungen treten dabei auf unterschiedlichen Zeitskalen auf, die berücksichtigt werden müssen. Zum einen gibt es durch den Tag-Nacht-Rhythmus Änderungen des Energiebedarfs und der Energieerzeugung, dabei insbesondere im Hinblick auf Photovoltaikanlagen. Zum anderen führen die wechselnden Jahreszeiten zu einer schwankenden Stromproduktion im Laufe von Monaten. An einem windstillen, wolkigen Tag (Abbildung 2a) wird beispielsweise nahezu kein Strom aus Windkraft- und Photovoltaikanlagen gewonnen, während an stürmischen, sonnigen Tagen (Abbildung 2b) über 60 % des Strombedarfs mit diesen beiden Technologien gedeckt werden kann.



Wasserkraft Biomasse Kernenergie Braunkohle Steinkohle Gas Pumpspeicher Windkraft Photovoltaik

**Abbildung 2:** Stromerzeugung in 2017 in KW 3 mit geringem Anteil "erneuerbarer Energien" (a) und KW 41 mit hohem Anteil "erneuerbarer Energien" (b).<sup>[3]</sup>

Dieser zunehmend stärker ausgeprägte Wechsel aus Über- und Unterproduktion stellt ein wachsendes Problem für die Versorgungssicherheit dar. Diesem Problem kann mittels der Speicherung von überschüssiger elektrischer Energie bis zur nächsten Unterproduktion begegnet werden. Grundsätzlich müssen dabei die verschiedenen Zeiträume im Bereich von Stunden bis hin zu Monaten berücksichtigt werden, die durch Speicherung überbrückt werden müssen. Gemessen am deutschen Energieverbrauch (2017: 650 TWh) wird für die Stromversorgung Deutschlands für eine Stunde eine Speicherkapazität von 70 GWh benötigt. Für eine Woche ist bereits eine Kapazität von 12.5 TWh erforderlich (Tabelle 1). Der große Bedarf an Energiespeichern wird deutlich, wenn man beachtet, dass dies der Speicherkapazität von 0.8 bzw. 139 Mio. Elektroautos\* (Kapazität: 90 kWh) entspricht.

<sup>\*</sup> Zulassungszahlen in 2017: 25 056 Elektroautos und 29 436 Plug-In-Hybrid-Fahrzeuge.<sup>[4]</sup>

**Tabelle 1:** Energiebedarf an elektrischer Energie in Deutschland für verschiedene Zeiträume und die benötigte Speicherkapazität als Anzahl von Elektroautos<sup>*a*</sup> oder Pumpspeicher-kraftwerken<sup>*b*</sup>.

| Zeitraum                  | 1 Stunde | 1 Tag | 1 Woche | 1 Monat |
|---------------------------|----------|-------|---------|---------|
| Energiebedarf [TWh]       | 0.07     | 1.8   | 12.5    | 54.2    |
| Elektroautos a [in Mio.]  | 0.8      | 20    | 139     | 602     |
| Pumpspeicher <sup>b</sup> | 3        | 75    | 521     | 2 258   |

<sup>*a*</sup> mit einer Kapazität von 90 kWh, <sup>*b*</sup> mit der Kapazität des größten weltweit bestehenden Pumpspeicherkraftwerks von 24 GWh.<sup>[5]</sup>

Die bislang in Deutschland bestehenden Energiespeicher-Kapazitäten sind auf ca. 40 GWh beschränkt,<sup>[6]</sup> könnten also Deutschland für 34 Minuten mit Energie versorgen.

Diese Situation verdeutlicht, dass eine Weiterentwicklung auf diesem Gebiet dringend erforderlich ist. Für die Speicherung elektrischer Energie stehen verschiedene Technologien zur Verfügung, die auf unterschiedlichen physikalischen Prinzipien beruhen.<sup>[7]</sup>

Die einfachste und auch älteste, im großen Maßstab eingesetzte Technik ist die Speicherung in Form von potentieller Energie, die in Pumpspeicherkraftwerken Anwendung findet. Mit dieser Technik lassen sich vergleichsweise große Energiemengen von bis zu 24 GWh<sup>\*</sup> speichern. Ein erheblicher Nachteil ist allerdings der große Flächenbedarf der Speicherseen sowie die notwendigen, speziellen geologischen Gegebenheiten. Zudem führt eine geringe Energiedichte dazu, dass 521 Anlagen des weltweit größten Pumpspeichers benötigt würden, um Deutschland für eine Woche mit Strom zu versorgen (Tabelle 1).

Andere Techniken wie Schwungräder nutzen kinetische Energie, während Thermalspeicher für die Speicherung auf thermische Energie zurückgreifen. Diese beiden Systeme sind allerdings für die langfristige Speicherung aufgrund der auftretenden Energieverluste nur bedingt geeignet.<sup>[8]</sup>

Daneben ist hauptsächlich die Speicherung in Form von elektrochemischer Energie verbreitet, die in Form einer Vielzahl verschiedener Batterien bzw. Akkumulatoren zum Einsatz kommt (Abbildung 3). Für die verschiedenen sekundären (aufladbaren) Batterietypen (Akkumulatoren) seien hier stellvertretend die Blei-Batterie, die Lithium-

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Das weltweit größte Pumpspeicherwerk in Bath County, Virginia, USA, weist eine Leistung von 3 000 MW mit einer maximalen "Entlade"-Dauer von 8 Stunden auf.<sup>[5]</sup>

Ionen-Batterie und die Natrium-Schwefel-Batterie genannt.<sup>[7]</sup> Diese Typen haben durch ihre speziellen Eigenschaften unterschiedlich Anwendungsbereiche. Sie werden jedoch aufgrund hoher Kosten für Materialien (Li-Ionen-Batterie), hoher Selbstentladungsrate (NaS-Batterie) oder zu geringer Zyklenstabilität (Pb-Batterie) für die Energiespeicherung im großen Maßstab über einen längeren Zeitraum als nur bedingt geeignet angesehen.<sup>[7-9]</sup>



**Abbildung 3:** Einordnung verschiedener Energiespeichertechnologien hinsichtlich ihre Energiespeicherkapazität und ihrer Leistungsabgabe (nach Yang<sup>[9]</sup>).

Eine weitere Alternative ist Energiespeicherung in Form von chemischen Bindungen. Das prominenteste Beispiel dafür ist die elektrolytische Wasserstofferzeugung mit der anschließenden Rückgewinnung der elektrischen Energie durch eine Brennstoffzelle. Die Anwendung dieses Systems wird bislang durch einen relativ geringen Wirkungsgrad (20-70 %)<sup>[7,10]</sup> und durch hohe Kosten (>10 000 \$/kW installierter Leistung)<sup>[7]</sup> verhindert. Ein großer Vorteil ist aber die Möglichkeit den Energieträger Wasserstoff oder auch Methan unabhängig von der elektrochemischen Zelle zu speichern. Dadurch wird eine unabhängige Skalierung von Speicherkapazität und Leistung der Brennstoffzelle ermöglicht und ebenso eine Selbstentladung verhindert.

Die Kombination des hohen Wirkungsgrads herkömmlicher Batterien mit der unabhängigen Skalierbarkeit von Leistung und Speicherkapazität der Brennstoffzelle wurde mit der Entwicklung der Redox-Flow-Batterie (RFB) realisiert.<sup>[11,12]</sup> Bei diesem Batterietyp sind zwei redoxaktive Komponenten in jeweils einer Elektrolyt-Lösung gelöst und werden in separaten Tanks gelagert (Abbildung 4). Von dort aus werden die Elektrolyte beim Laden bzw. Entladen durch die elektrochemische Zelle gepumpt. Dort finden an den Elektroden die entsprechenden Redoxprozesse statt. Die beiden Lösungen werden dabei durch eine semipermeable Membran, die entweder porös oder ionenselektiv ist, voneinander getrennt, um den Ladungsausgleich zu gewährleisten. Das am weitesten verbreitete RFB-System ist die von Skyllas-Kazacos *et al.* entwickelte All-Vanadium-RFB (VRFB) (Abbildung 4).<sup>[13–16]</sup>



Abbildung 4: Aufbau und Funktionsprinzip der Vanadium-Redox-Flow-Batterie.

In der negativen Halbzelle wird das Redoxpaar V(II)/V(III) als Elektrolyt (Anolyt) genutzt, während in der positiven Halbzelle V(IV)/V(V) (Katholyt) zur Anwendung kommt. Die Vanadium-Spezies sind dabei in einer Schwefelsäure-Lösung gelöst, sodass der Ladungsausgleich durch Protonen erfolgt. Die Verwendung des gleichen Elements bietet den Vorteil, dass bei einem Übergang der redoxaktiven Komponente durch die Membran in die andere Halbzelle durch Komproportionierung der V(II)- und V(V)-Spezies zwar eine Selbstentladung aber kein Kapazitätsverlust eintritt. Diese vorteilhaften Eigenschaften haben dazu geführt, dass die VRFB das heute am weitesten entwickelte RFB-System ist und sich in einer frühen Phase der Kommerzialisierung befindet.<sup>[17–19]</sup>

#### **1.2 Energiedichte von Redox-Flow-Batterien**

Die ursprünglich entwickelten Vanadium-Elektrolyte basieren auf einer Schwefelsäure-Lösung (2-5 mol/L) und weisen in beiden Halbzellen eine Konzentration c von 1.5 mol/L Vanadium auf. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Redoxpaaren  $\Delta E$  liegt bei 1.26 V. Daraus ergibt sich mit der Faraday-Konstante F die Energiedichte ED gemäß Gleichung (1):

$$ED = F \cdot \Delta E \cdot n \cdot \frac{c}{2} \tag{1}$$

Die Anzahl der übertragenen Elektronen *n* beträgt in diesem Fall 1. Der Faktor ½ resultiert aus dem Vorhandensein von zwei Elektrolytlösungen, womit sich eine Energiedichte von 25 Wh/L ergibt.

Im Vergleich mit anderen Energiespeichersystemen ist diese Energiedichte relativ gering. Die besten Lithium-Ionen-Batterien weisen eine Energiedichte von über 600 Wh/L auf,<sup>[20]</sup> Natrium-Schwefel-Batterien erreichen bis zu 250 Wh/L,<sup>[7]</sup> aber auch Blei-Batterien besitzen eine Energiedichte von 80 Wh/L.<sup>[20]</sup>

Neuere RFB-Elektrolyte basieren auf einer Mischung aus Schwefelsäure und Salzsäure und erreichen Konzentrationen bis zu 3 mol/L der Vanadium-Komponente.<sup>[21]</sup> Dadurch verdoppelt sich die Energiedichte auf 51 Wh/L. Diese jedoch nach wie vor geringe Energiedichte der VRFB ist einer der Gründe, die die Anwendung unattraktiv machen.

Neben der VRFB wurde auch eine Zink-Bromid-RFB entwickelt, die ebenfalls kommerzialisiert wurde und Energiedichten von 50-60 Wh/L erreicht.<sup>[9]</sup> Beim Laden der Zink-Bromid-RFB wird metallisches Zink auf den Elektroden abgeschieden. Da die redoxaktive Komponente nicht dauerhaft in Lösung bleibt, handelt es sich um eine Hybrid-RFB und nicht um eine RFB im klassischen Sinne.<sup>[22]</sup> Daneben ist noch eine Vielzahl anderer meist Metall-basierter Redoxpaare untersucht worden, die bislang jedoch keine praktische Anwendung gefunden haben.<sup>[23]</sup>

Die geringe Energiedichte der RFBs macht die Suche nach neuen Materialien notwendig, mit denen eine höhere Energiedichte erreicht werden kann. Gleichung (1) zeigt, welche Möglichkeiten bestehen, um die Energiedichte von RFBs zu erhöhen. Als erster Aspekt ist die Potentialdifferenz der beiden Elektrolyte  $\Delta E$  von Bedeutung, die in wässrigen Systemen durch die Wasserelektrolyse limitiert ist. Außerdem stellt die Bildung von brennbarem Wasserstoff und der daraus resultierende Druckaufbau eine potentielle Gefahr dar.

Die Anwendung von organischen Lösungsmitteln oder ionischen Flüssigkeiten (ILs) ist eine Alternative, da diese ein deutlich größeres elektrochemisches Fenster von bis zu 6 V aufweisen.<sup>[24,25]</sup> Dadurch steht eine größere Bandbreite an redoxaktiven Substanzen zur Verfügung, die stärker negative oder positive Potentiale aufweisen. Ionische Flüssigkeiten bieten gegenüber organischen Lösungsmitteln zusätzlich den Vorteil, dass sie quasi nicht-flüchtig sind und daher auch nicht entflammbar. Außerdem kann aufgrund des ionischen Charakters auf Leitsalze verzichtet werden. Insbesondere im Hinblick auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln sind parallel zu der Entstehung dieser Arbeit zahlreiche andere Arbeiten erschienen, was die Bedeutung der Entwicklung neuer Elektrolyte unterstreicht. Dabei wurde eine Vielzahl verschiedener Elektrolytmaterialien, basierend auf Metallkomplexen oder organischen Molekülen, verwendet.<sup>[26–37]</sup>

Lediglich zwei RFB-Systeme, für die ILs als Lösungsmittel verwendet werden (ILRFB), wurden bislang beschrieben. Zum einen wurde parallel zu dieser Arbeit von Walsh *et al.* ein System vorgestellt, das auf Trisacetylacetonat-Vanadium [V(acac)<sub>3</sub>] in 1-Ethyl-3methylimidazolium-Bis(trifluoromethylsulfonyl)amid (EMImNTf<sub>2</sub>) beruht (Abbildung 5a).<sup>[38]</sup> Das System erreicht allerdings nur eine maximale theoretische Energiedichte von 19 Wh/L, da die Löslichkeit von [V(acac)<sub>3</sub>] auf 0.5 mol/L begrenzt ist.

Zum anderen wurde durch das Fraunhofer Institut für chemische Technologie ein Patent angemeldet, das sehr generell die Verwendung von ILs in RFBs umfasst.<sup>[39]</sup> Konkret beschrieben wurde lediglich ein System mit zwei 0.5 M VCl<sub>3</sub>-Lösungen in 2-Hydroxyethylammoniumformiat, woraus eine Energiedichte von 11 Wh/L resultiert (Abbildung 5b). Da es sich bei dieser IL allerdings um ein protisches Medium handelt, ist hier der negative Potentialbereich weiterhin durch die Wasserstofferzeugung limitiert.



Abbildung 5: RFB-Systeme mit ILs als Lösungsmittel nach Walsh<sup>[38]</sup> (a), nach Pinkwart<sup>[39]</sup> (b).

Ein zweiter Aspekt zur Erhöhung der Energiedichte ist die Konzentration *c* der redoxaktiven Komponente. Um die Konzentration zu steigern, ist es bei der Verwendung von ILs am vorteilhaftesten, wenn die redoxaktive Komponente selbst Teil des Salzes ist. Dafür muss sie selbst ein Anion oder Kation darstellen und darf auch während der Oxidation bzw. Reduktion beim Lade- bzw. Entladeprozess diesen Charakter nicht verlieren. Derartige Systeme sind bislang ebenfalls kaum bekannt. Von Anderson *et al.* wurden sogenannte *metal ionic liquids* beschrieben, die kationische Metallkomplexe als Bestandteil einer ionischen Flüssigkeit beinhalten (Abbildung 6a).<sup>[40,41]</sup> Diese wurden jedoch in einer späteren Publikation parallel zu dieser Arbeit lediglich als Katholyt in Propylencarbonat-Lösung in einer RFB untersucht.

Weiterhin wurde von der Tottori Universität, Japan, parallel zu dieser Arbeit ein Patent angemeldet, das ionische Flüssigkeiten auf Basis von deprotoniertem Tetrahydroxy-1,4-Benzochinon und Pyridinium- und Phosphonium-Kationen beschreibt (Abbildung 6b).<sup>[42]</sup> Auch hier wurde jedoch lediglich eine 1 mM Lösung in DMF in einer RFB-Zelle untersucht. Aufgrund fehlender Angaben über Redoxpotentiale und molare Konzentration des Elektrolyten kann hierfür keine Energiedichte abgeschätzt werden.

Darüber hinaus wurde ebenfalls parallel zu dieser Arbeit von Fransaer *et al.* die Kupferbasierte IL [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]NTf<sub>2</sub> beschrieben, die jedoch einen Schmelzpunkt von 70 °C aufweist (Abbildung 6c).<sup>[43]</sup> Das Funktionsprinzip entspricht dabei dem einer Hybrid-RFB, da in der negativen Halbzelle Cu abgeschieden wird. Für dieses System beträgt die



theoretische Energiedichte 75 Wh/L, jedoch wurden lediglich Messungen mit einer statischen Zelle beschrieben.

Abbildung 6: RFB-IL-Elektrolyte nach Anderson<sup>[40]</sup> (a), nach Usui<sup>[42]</sup> (b), nach Fransaer<sup>[43]</sup> (c).

Die dritte Möglichkeit zur Steigerung der Energiedichte ist die Erhöhung der Anzahl der übertragenen Elektronen *n* pro Molekül. Dabei können sowohl (wenn auch selten) mehrere Elektronen bei einem bestimmten Redoxpotential übertragen werden oder es finden mehrere Redoxprozesse bei unterschiedlichen Potentialen statt. Derartige Systeme wurden bislang kaum untersucht. Von Anderson *et al.* wurde ein Elektrolyt beschrieben, der auf dem Polyoxometallat (POM) [SiV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>10-</sup> basiert (Abbildung 7a).<sup>[27]</sup> Dieses kann sowohl dreifach oxidiert als auch reduziert werden und wird dementsprechend in beiden Halbzellen eingesetzt. Mit diesem System lässt sich eine Energiedichte von 72 Wh/L erreichen, jedoch wurde die RFB nur mit stark verdünnten (0.02 M statt 0.9 M) Lösungen betrieben.

Alkoxylat-verbrückte POMs  $[V_6O_7(OR)_{12}]$  (R = Me, Et) wurden vor Kurzem von Matson *et al.* beschrieben, welche je zwei reversible Oxidationen und Reduktionen aufweisen. Diese sind in organischen Lösungsmitteln löslich, jedoch nur bis zu Konzentrationen von 0.1 mol/L, weshalb lediglich eine Energiedichte von 6 Wh/L erreicht wird.

Auch organische Moleküle mit Mehrelektronenübertragung wurden beschrieben, wie ein Dipyridiniumthiazolo[5,4-d]thiazol-Salz von Liu *et al.*, das bei einem Potential von -0.44 V (vs. NHE) zweifach reduziert wird (Abbildung 7b).<sup>[44]</sup> In Kombination mit einem Tetramethylpiperidinyl-*N*-oxyl (TEMPO)-Derivat wurde in wässriger Lösung eine theoretische Energiedichte von 54 Wh/L abgeschätzt, jedoch wurden nur deutlich geringere Konzentrationen in einer RFB-Zelle untersucht als maximal erreichbar wären.

Von Aziz *et al.* wurde ein RFB-System basierend auf einem Anthrachinon-Derivat dargelegt, das in Kombination mit Bromwasserstoff eine theoretische Energiedichte von 23 Wh/L erreicht (Abbildung 7c).<sup>[45]</sup>



**Abbildung 7:** RFB-Elektrolyte mit Mehrelektronenübertragungen. Darstellung von Anderson<sup>[27]</sup> (a), nach Liu<sup>[44]</sup> (b), nach Aziz<sup>[45]</sup> (c).

Weiterhin wurden auch Pyridinderivate,<sup>[46]</sup> Fullerene, <sup>[28]</sup> und Polymere<sup>[34,47,48]</sup> beschrieben, die jedoch nur geringe Energiedichten erreichen oder deren theoretische Energiedichte nicht ermittelbar ist, da keine Angaben zur Löslichkeit vorliegen.

Aus diesen Erwägungen ergibt sich, dass ein RFB-Elektrolyt, der eine möglichst hohe Energiedichte besitzt,

- 1. eine ionischen Flüssigkeit darstellt, die
- 2. ein redoxaktives Ion enthält, das
- 3. ein möglichst negatives oder positives Redoxpotential besitzt und
- 4. mehrere Elektronen übertragen kann.

Die Realisierung dieses neuartigen Konzepts der Verwendung von redoxaktiven ILs als RFB-Elektrolyte macht es zunächst erforderlich, eine geeignete Synthesestrategie zu entwickeln, damit entsprechende Materialen mit den gewünschten Eigenschaften gefunden werden können. Im Folgenden soll daher näher auf die Parameter eingegangen werden, die die Synthese ionischer Flüssigkeiten ermöglichen.

#### **1.3 Redoxaktive ionische Flüssigkeiten**

Die erfolgreiche Synthese eines Salzes, das eine ionische Flüssigkeit bildet, beruht auf der Wechselwirkung von Kationen und Anionen. Die erste Fragestellung für die Synthese einer redoxaktiven IL ist daher, ob die redoxaktive Komponente anionisch oder kationisch ist. Auf der Seite der Kationen existiert mit zahlreichen Stickstoff-basierten Kationen sowie Phosphonium- und Sulfonium-Kationen eine relativ große Vielfalt an Strukturmotiven (Abbildung 8). Diese lassen sich außerdem leicht durch unterschiedliche Alkylsubstituenten modifizieren.<sup>[49]</sup> Aus diesen Erwägungen heraus wurde das Anion als redoxaktive Komponente ausgewählt, um durch die Wahl eines geeigneten Kations eine bei Raumtemperatur flüssige Substanz zu erhalten.



Abbildung 8: Typische Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.<sup>[49]</sup>

Ein wichtiger Aspekt für die Bildung einer ionischen Flüssigkeit ist die Verringerung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen, weshalb häufig Ionen eingesetzt werden, die eine Ladungsverteilung über das gesamte Molekül ermöglichen.<sup>[50]</sup> Zusätzlich wird der Abstand zwischen den Ionen durch lange Alkylketten – insbesondere bei Phosphoniumsalzen – vergrößert, um ebenfalls die Coulomb-Wechselwirkungen zu verkleinern. Zu große Ionen sind jedoch wiederum ungünstig, da diese in der Regel zu einer höheren Viskosität der IL führen oder sogar nur glasartige Substanzen gebildet werden. Gleichzeitig nimmt bei der Verwendung größerer Kationen die Konzentration der redoxaktiven, anionischen Komponente ab. Außerdem werden asymmetrische Kationen verwendet, da dadurch die Anordnung in einem Kristallgitter erschwert wird. Zusätzlich werden häufig fluorierte Anionen verwendet, um die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zu vermeiden.<sup>[50]</sup>

Aufgrund dieser Vorgaben sind Eisen-Schwefel-Cluster interessante Kandidaten für die redoxaktive Komponente einer IL. Diese Cluster kommen in der Natur in Proteinen in unterschiedlicher Form vor, enthalten aber immer Eisen-Ionen, die durch  $\mu^3$ -verbrückende Sulfido-Liganden und Thiolate koordiniert werden.<sup>[51]</sup> Eisen-Schwefel-Cluster erfüllen in Proteinen unterschiedlichste Funktionen, wie z.B. bei der Photosynthese oder der Stickstoff-Fixierung.<sup>[51-53]</sup> Die entscheidende Funktion ist jedoch stets ein Elektronentransfer, bei dem sie als Katalysator der entsprechenden Reaktionen ständig reduziert und oxidiert werden. Dies erfordert eine hohe Reversibilität der Redoxprozesse, die Eisen-Schwefel-Cluster als Energiespeichermaterial sehr interessant machen.

Eine der am besten untersuchten Strukturen ist der Cluster  $[Fe_4S_4(SR)_4]^{n-}$  (n = 1-4) (Abbildung 9), der von Holm *et al.* erstmals ohne ein umgebendes Protein synthetisiert und eingehend studiert wurde.<sup>[54–67]</sup>



**Abbildung 9:** Struktur von Eisen-Schwefel-Clustern des Typs [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. (• Fe, • S, • C).

Diese Cluster können abhängig vom Thiolato-Liganden vier verschiedene Oxidationszustände annehmen, was sie als Energiespeichermaterial interessant macht. Außerdem lassen sich durch die Variation der organischen Reste sowohl die elektronischen Eigenschaften des Clusters beeinflussen als auch die Wechselwirkung mit den umgebenden Molekülen. Diese Möglichkeit die Cluster zu modifizieren, ist für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten ein großer Vorteil, da nicht nur das Kation, sondern auch das Anion variiert werden kann. Auf diese Weise lassen sich leicht verschiedene ILs mit unterschiedlichen Eigenschaften darstellen.

Zusätzlich ist die hohe Verfügbarkeit und damit der geringe Preis von Eisen und Schwefel ein großer Vorteil, da für eine angestrebte Anwendung die Kostenfrage von hoher Bedeutung ist.

## **2 ZIELSETZUNG**

Ausgehend von der geringen Energiedichte von RFB-Elektrolyten sollten neue Materialien entwickelt werden, die die Speicherkapazität dieser Systeme deutlich erhöhen. Auf der Grundlage der vorgestellten Konzepte sollten geeignete Kationen mit Eisen-Schwefel-Clustern kombiniert werden, mit dem Ziel eine redoxaktive ionische Flüssigkeit zu erhalten. Die synthetisierten ionischen Flüssigkeiten sollten anschließend nicht nur hinsichtlich ihrer Struktur, sondern auch bezüglich ihres elektro-, thermo- und physikochemischen Verhaltens eingehend charakterisiert werden. Für die Verwendung in einer RFB werden die folgenden Eigenschaften angestrebt:

- Schmelzpunkt deutlich unterhalb Raumtemperatur
- mehrere reversible Redoxprozesse
- hohe Energiedichte
- große thermische Stabilität
- hohe elektrische Leitfähigkeit
- geringe Viskosität

Im nächsten Schritt galt es, diesen neuen Elektrolyten mit einer zweiten, katholytischen IL zu kombinieren und in einem RFB-System zu untersuchen. Weiterhin sollte dieses System hinsichtlich der Anforderungen von IL-Elektrolyten optimiert und bezüglich seiner Coulomb- und Energieeffizienz untersucht werden. Ebenso waren eine hohe Stromund Leistungsdichte für einen effizienten Lade-und Entladeprozess von Interesse.

Schließlich sollte auch untersucht werden, ob sich die ionischen Flüssigkeiten in großem Maßstab darstellen lassen, um die technische Nutzbarkeit des Systems zu belegen.

# **3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION**

### 3.1 Synthese und strukturelle Charakterisierung

### 3.1.1 Methanthiolat-Cluster

Die Synthese von Eisen-Schwefel-Clustern erfolgte analog zu einer bereits bekannten Route.<sup>[68,69]</sup> Dafür wurde eine Methanol-Lösung eines Thiolat-Salzes, RS<sup>-</sup>, mit einer ebenfalls methanolischen Eisen(III)chlorid-Lösung versetzt und durch anschließende Zugabe von Schwefel zum Eisen-Schwefel-Cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> umgesetzt. Durch Zugabe eines geeigneten Kations kann das entsprechende Salz des Clusters isoliert werden. Für die Suche nach ionischen Flüssigkeiten mit den gewünschten Eigenschaften sollten Cluster mit verschiedenen Thiolato-Liganden und unterschiedlichen IL-Kationen dargestellt und untersucht werden. Daher war eine effektive Synthese-Route nötig, um diese einfach und schnell zu erhalten.

Zu diesem Zweck wurde der Methanthiolato-Cluster  $[Fe_4S_4(SMe)_4]^{2-}$  ([SMe]) als Tetramethylammonium (TMA)-Salz (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>] (TMA[SMe]) synthetisiert (Reaktionsschema 1). Für die Synthese von ILs ist der [SMe]-Cluster interessant, da durch die geringe Größe van-der-Waals-Wechselwirkungen minimiert werden. Außerdem bietet TMA[SMe] den Vorteil, dass sich zum einen das TMA-Kation leicht durch größere IL-Kationen austauschen lässt und zum anderen ist der Methanthiolato-Ligand leicht substituierbar (s.u.).



Reaktionsschema 1: Synthese von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>].

Die moderaten Ausbeuten von knapp 50 % für die Synthesen liegen im Bereich dessen, was für andere Cluster-Salze mit Alkylthiolato-Liganden erreicht wurde.<sup>[68]</sup> Lediglich mit

aromatischen Thiolaten konnten höhere Ausbeuten erzielt werden.<sup>[68]</sup> Ursache für die geringe Ausbeute ist vermutlich die Bildung von unlöslichem Eisensulfid, das sich bei der Reaktion als schwarzer Feststoff abscheidet.<sup>[70]</sup>

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Produkts in CD<sub>3</sub>CN wird ein charakteristisches Signal der Methanthiolato-Protonen bei 14.9 ppm beobachtet. Die deutliche Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta$ von 12.8 ppm im Vergleich zum freien Thiol wurde bereits von Holm *et al.*<sup>[56]</sup> beobachtet und mit einer Kontaktverschiebung durch die paramagnetischen Eisen-Zentren erklärt. Dadurch kommt es auch zu einer deutlichen Linienverbreiterung mit einer Halbwertsbreite von 45 Hz.

Zusätzlich lässt sich noch die Resonanz des Tetramethylammonium-Kations bei 3.1 ppm beobachten, welche erwartungsgemäß im Integralverhältnis von 2:1 (24:12) mit dem Signal der Methanthiolato-Gruppe steht.

Das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum in CD<sub>3</sub>CN zeigt die Methanthiolato-Resonanz bei ca. 104 ppm, die ebenfalls signifikant verbreitert ist. Diese chemische Verschiebung liegt in guter Übereinstimmung mit bereits berichteten Werten<sup>[71]</sup> für das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom eines [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SEt)<sub>4</sub>]-Clusters ([SEt]) in DMSO-*d*<sub>6</sub> bei 103 ppm und einer Kontaktverschiebung  $\Delta\delta$  von 84 ppm. Für den Methanthiolato-Cluster beträgt die Kontaktverschiebung 97 ppm und ist damit ca. 20 % größer. Dies korreliert gut mit den  $\Delta\delta$ -Werten der <sup>1</sup>H NMR-Resonanzen die für [SMe]-Cluster knapp 30 % größer sind als die des entsprechenden [SEt]-Clusters.<sup>[56]</sup> In unterschiedlich konzentrierten Proben wurde eine geringe Abweichung der Verschiebung der Resonanz beobachtet, die auf eine konzentrationsabhängige Pseudokontaktverschiebung zurückzuführen ist.

Von  $(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SMe)_4]$  konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildung 10). Die Strukturdaten (Tabelle 2) zeigen, dass sich die Abstände der Eisen- und Schwefelatome des  $[Fe_4S_4]$ -Kerns in zwei Gruppen einteilen lassen, vier kürzere und acht längere. Diese Abweichung von der idealen tetraedrischen  $T_d$ -Symmetrie wurde zuerst von Holm *et al.* für entsprechende Benzylthiolato-Cluster beschrieben.<sup>[68]</sup> Dabei liegen zwei Fe<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Ebenen um 90° verdreht parallel übereinander, wobei die Fe-S-Bindungslängen zwischen den Ebenen mit 2.24 Å kürzer sind als die innerhalb einer Ebene mit einer Länge von 2.32 Å.



**Abbildung 10:** ORTEP-Darstellungen (50 %) von  $(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SMe)_4]$ . Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. • Fe, • S, • N, • C.

Die einzige ansonsten bekannte Struktur eines Methanthiolato-Clusters mit Tetrabutylammonium (TBA)-Gegenionen zeigt ein ähnliches Verhalten.<sup>[72]</sup> Die Fe-Fe-Abstände sind im TMA-Salz im Vergleich zum TBA-Salz verkürzt, woraus auch ein insgesamt kleineres Volumen des Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Cluster-Kerns resultiert. Hinweise auf die elektronische Struktur gibt das Volumen des S<sub>4</sub>-Tetraeders des Cluster-Kerns, da mit zunehmender Elektronendichte analog zu einer Reduktion der Radius der Eisenatome vergrößert wird. Dadurch nehmen die Fe-S-Bindungslängen zu und das S<sub>4</sub>-Volumen steigt.<sup>[73]</sup> Im Falle von (TMA)[SMe] ist dieses mit 5.63 Å<sup>3</sup> überdurchschnittlich groß, was darauf hindeutet, dass der Cluster relativ elektronenreich ist.<sup>[73]</sup> Jedoch ist bekannt, dass die Struktur des Clusters auch durch Packungseffekte beeinflusst wird, was anhand von Strukturen mit gleichen Thiolato-Liganden und unterschiedlichen Gegenionen nachgewiesen werden konnte.<sup>[74]</sup>

**Tabelle 2**: Gemittelte Strukturparameter mit Standardabweichungen (in Klammern) und deren Anzahl <sup>*a*</sup> von  $(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SMe)_4]$ , Abstände in [Å], Winkel in [°], Volumina in [Å<sup>3</sup>].

| Fe-Fe                      | Fe-S                         | Fe-SR     | Fe-S-Fe                    | S-Fe-S                     | V(Fe <sub>4</sub> ) | <b>V(S</b> <sub>4</sub> ) | V(Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) |
|----------------------------|------------------------------|-----------|----------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 2×2.6739(3)<br>4×2.7330(3) | 8× 2.3216(4)<br>4× 2 2414(4) | 2.2519(4) | 4× 70.32(1)<br>8× 73 57(1) | 4×108.79(1)<br>8×102.98(1) | 2.35                | 5.63                      | 9.46                               |

<sup>*a*</sup> Für die jeweiligen Bindungslängen und -winkel ergeben sich jeweils zwei Gruppen, deren Werte jeweils gemittelt wurden. Die Anzahl der gemittelten Werte ist vor dem Mittelwert angegeben.

Die Größe des Clusters lässt sich als Radius  $R_0$  des Clusters abschätzen. Dazu wurde der Abstand zwischen dem Zentrum des Fe<sub>4</sub>-Tetraeders und dem am weitesten davon entfernten Wasserstoffatom ermittelt. Dabei ergibt sich ein Abstand von 5.8 Å, zu dem sich noch der van-der-Waals-Radius des Wasserstoffatoms<sup>[75]</sup> addiert, sodass  $R_0$  6.9 Å beträgt.

### 3.1.2 Trifluoroethanthiolato-Cluster

Ausgehend von TMA[SMe] können gemäß Reaktionsschema 2 verschiedene Thiolato-Liganden einfach eingeführt werden. Diese in der Literatur<sup>[55]</sup> beschriebene Route basiert auf der unterschiedlichen Acidität der entsprechenden Thiole. So verdrängt ein Thiol ein koordiniertes Thiolat, dessen korrespondierendes Thiol weniger acide ist.

|   |   |       | 18 h, Rückfluss         |  |
|---|---|-------|-------------------------|--|
| (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SMe) <sub>4</sub> ] | + | 4 RSH |                         | (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SR) <sub>4</sub> ] |
|   |   |       | -4 Me <mark>S</mark> H↑ | Hex: 70 %  |
| R = Hex, tfe  |   |       |                         | tfe: 89 %  |

Reaktionsschema 2: Thiolatsubstitutionsreaktion ausgehend vom Methanthiolato-Cluster.

Für diese Substitutionsreaktion wird aufgrund des hohen p $K_a$ -Wertes (11.2)<sup>[76]</sup> des Thiols häufig ein *tert*-Butanthiolato-Cluster eingesetzt.<sup>[55,57,58,77]</sup> Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist der Austausch oft nicht vollständig und erfordert eine mehrfache Wiederholung der Zugabe des Thiols und Entfernen der flüchtigen Komponenten. Insbesondere leicht flüchtige Thiole lassen sich so nicht effektiv einführen. Daher eignet sich für entsprechende Substitutionsreaktionen der Methanthiolato-Cluster (p $K_a$ (MeSH) = 10.3)<sup>[78]</sup> als Edukt, da sich das flüchtige Methanthiol (Sdp.: 6 °C)<sup>[79]</sup> leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt und die Reaktion vollständig abläuft. Auf diese Weise wurden Cluster mit *n*-Hexanthiolato- (p $K_a$ (*n*BuSH) = 10.7)<sup>[80]</sup> [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]<sup>2</sup>- ([SHex]) und 2,2,2-Trifluoroethanthiolato-Liganden (p $K_a$  = 7.30)<sup>[81]</sup> [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>2</sup>- ([Stfe]) dargestellt.

Die Umsetzung von TMA[SMe] mit Trifluoroethanthiol unter Rückfluss in THF führte unter Freisetzung von Methanthiol zum erwarteten Produkt TMA[Stfe]. Durch das Austreiben des gasförmigen Methanthiols verlief die Reaktion quantitativ, sodass keine mehrmalige Zugabe von Trifluoroethanthiol erforderlich war. Der Trifluoroethanthiolato-Ligand erscheint für die Synthese von ionischen Flüssigkeiten als besonders geeignet, da eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten fluorhaltige Anionen (BF<sub>4</sub>, PF<sub>6</sub>, NTf<sub>2</sub>, etc.) besitzen, um die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zu reduzieren. Außerdem führt die elektronenziehende Wirkung der Fluoratome zu einer Ladungsverteilung über das gesamte Anion und verringert somit die Coulomb-Anziehung zwischen Kationen und Anionen.

Für TMA[Stfe] wird im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum die Resonanz der Methylengruppe in CD<sub>3</sub>CN bei 12.1 ppm beobachtet, was einer Kontaktverschiebung Δδ von 8.9 ppm im Vergleich zum freien Thiol bedeutet, welches ein Signal bei 3.2 ppm für die Methylengruppe zeigt. Im Vergleich zur Kontaktverschiebung Δδ für einen Ethanthiolato-Cluster von 10.1 ppm<sup>[56]</sup> ist dieser Wert kleiner, jedoch in einem sehr ähnlichen Bereich. Eine Aufspaltung des Signals durch die <sup>3</sup>*J*-Kopplung zu den Fluorkernen ist, wie auch beim nichtfluorierten Analogon zu den β-Protonen, nicht erkennbar. Dies ist auf Grund der Nähe zum paramagnetischen Zentrum und der daraus resultierenden Breite der Signale nicht zu erwarten.

Im <sup>19</sup>F NMR-Spektrum des [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]-Clusters in CD<sub>3</sub>CN wird ein Signal bei -59.0 ppm beobachtet und damit eine Kontakt-Verschiebung  $\Delta\delta$  von 8.7 ppm gegenüber dem freien Thiol mit einem Signal bei  $\delta$  = -67.7 ppm. Dies ist ein deutlich größerer Wert als der des Ethanthiolato-Cluster, für den in CD<sub>3</sub>CN nur ein  $\Delta\delta$  der Protonen-Signale am  $\beta$ -Kohlenstoff von 1.1 ppm beobachtet wird.<sup>[56]</sup> Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem bekannten Verhalten, dass die Kontakt-Verschiebung der Resonanz des <sup>19</sup>F-Kerns typischerweise um den Faktor 2-3 erhöht ist.<sup>[82]</sup> Eine weitere Verschiebung kann außerdem dadurch entstehen, dass durch die starke elektronenziehende Wirkung der Trifluoromethylgruppe auch zusätzliche Spin-Dichte auf diese Gruppe übertragen wird.<sup>[83]</sup> Eine Triplett-Aufspaltung war hier ebenso wie für die Methylen-Protonen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum erwartungsgemäß nicht zu erkennen.

Das <sup>13</sup>C NMR-Signal des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms wird in CD<sub>3</sub>CN bei 114.6 ppm beobachtet, was einer Kontaktverschiebung von 87.2 ppm gegenüber dem freien Thiol ( $\delta$  = 27.4 ppm) entspricht. Für das  $\beta$ -Kohlenstoffatom liegt das Signal bei 163 ppm und weist im Verhältnis zum freien Thiol ( $\delta$  = 125 ppm) eine Kontaktverschiebung von 37 ppm auf. Beide Kohlenstoffatome der Trifluoroethylgruppe zeigen damit ein analoges Verhalten wie die der Ethanthiolato-Cluster mit einer nur um 2 bzw. 3 ppm größeren Kontaktverschiebung für C<sub> $\beta$ </sub> bzw. C<sub> $\alpha$ </sub> in DMSO-*d*<sub>6</sub>. Auch hier tritt eine deutliche paramagnetische Linienverbreiterung auf. Für das Signal des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms bleibt jedoch die Quartett-Aufspaltung erkennbar, was auf die große <sup>1</sup>/(<sup>19</sup>F-<sup>13</sup>C)-Kopplungskonstante von ca. 270 Hz zurückzuführen ist.

Von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden (Abbildung 11). Dadurch konnte nachgewiesen werden, dass bei der Thiolat-Substitution die Cubanstruktur erhalten bleibt.



Abbildung 11: ORTEP-Darstellungen (50 %) von (Me₄N)₂[Fe₄S₄(Stfe)₄]. Wasserstoffatome so-wie cokristallisiertes THF- wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.
Fe, S, F, N, C.

Im Vergleich zum Methanthiolato-Cluster sind die Fe-S-Bindungslängen im Durchschnitt leicht verkürzt, während die Fe-SR-Abstände etwas länger sind (Tabelle 3). Das Volumen des S<sub>4</sub>-Tetraeders des [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kerns ist deutlich verkleinert und liegt im durchschnittlichen Bereich für Alkylthiolato-Cluster.<sup>[73]</sup> Dies deutet auf einen elektronenärmeren Cluster hin, der auf Grund der elektronenziehenden Wirkung der Trifluoroethylgruppe zu erwarten ist. Das Gesamtvolumen des Cluster bleibt nahezu unverändert, wobei auch hier wieder Packungseffekte berücksichtigt werden müssen.<sup>[68]</sup> Die Größe des Clusters lässt sich als Radius R<sub>0</sub> des Clusters abschätzen. Dazu wurde der Abstand zwischen dem Zentrum des Fe4-Tetraeders und dem am weitesten davon entfernten Fluoratom ermittelt. Dabei ergibt sich ein Abstand von 7.0 Å zu dem sich noch der van-der-Waals-Radius des Fluoratoms<sup>[75]</sup> addiert, sodass der Radius  $R_0$  8.5 Å beträgt.

**Tabelle 3**: Gemittelte Strukturparameter mit Standardabweichungen (in Klammern) und deren Anzahl <sup>*a*</sup> von  $(Me_4N)_2[Fe_4S_4(Stfe)_4]$ , Abstände in [Å], Winkel in [°], Volumina in [Å<sup>3</sup>].

|                            | , L (                      | 2.1      | L 3.                     | L 3:                       |                     |                           |   |
|----------------------------|----------------------------|----------|--------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|---|
| Fe-Fe                      | Fe-S                       | Fe-SR    | Fe-S-Fe                  | S-Fe-S                     | V(Fe <sub>4</sub> ) | <b>V(S</b> <sub>4</sub> ) | <b>V(Fe</b> <sub>4</sub> <b>S</b> <sub>4</sub> <b>)</b> |
| 2× 2.761(3)<br>4× 2.707(3) | 8× 2.301(4)<br>4× 2.238(3) | 2.272(3) | 4× 73.8(1)<br>8× 73.2(1) | 4× 103.9(1)<br>8× 104.5(1) | 2.38                | 5.51                      | 9.45  |

<sup>a</sup> Für die jeweiligen Bindungslängen und -winkel ergeben sich jeweils zwei Gruppen, deren Werte gemittelt wurden.
 Die Anzahl der gemittelten Werte ist vor dem Mittelwert angegeben.

### 3.1.3 Hexanthiolato-Cluster

Der Hexanthiolato-Cluster [SHex] wurde ebenfalls nach Reaktionsschema 2 durch die Substitution des Methanthiolato-Liganden als TMA-Salz dargestellt. Ziel der Verwendung des Hexanthiolato-Liganden war die Einführung von flexiblen Gruppen, die keine bevorzugte Konfiguration aufweisen und daher kein regelmäßiges Kristallgitter ausbilden können. Dieses Prinzip, das analog für langkettige Phosphonium-ILs eingesetzt wird, sollte die Synthese von ionischen Flüssigkeiten ermöglichen.

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des TMA-Salzes in CD<sub>3</sub>CN wurden insgesamt fünf Signale des Clusters beobachtet, welche zusammen mit den Verschiebungen für das freie Thiol, sowie der Kontaktverschiebung  $\Delta\delta$  in Tabelle 4 dargestellt sind. Die Zuordnung der Signale von [SHex] erfolgte anhand ihrer Kontaktverschiebung. Diese nimmt mit zunehmendem Abstand vom Clusterkern ab, sodass die Signale der Größe ihrer Tieffeldverschiebung nach den Protonen von C<sub>α</sub>-C<sub>ζ</sub> zugeordnet wurden. Das Signal des α-Kohlenstoffatoms ist um 10.4 ppm auf 12.9 ppm tieffeldverschoben, die Signale von C<sub>β</sub> und C<sub>γ</sub> um 0.67 ppm bzw. 0.52 ppm. Diese Werte liegen in guter Übereinstimmung mit den bekannten Daten eines Propanthiolato-Clusters.<sup>[56]</sup> Die weiter entfernten Kohlenstoffatome weisen nur noch eine Kontaktverschiebung von weniger als 0.1 ppm auf.

Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum zeigt die Resonanz von  $C_{\alpha}$  in CD<sub>3</sub>CN eine Verschiebung von 108 ppm, was einer Kontakt-Verschiebung von 82.4 ppm entspricht, während  $C_{\beta}$  bei 66.6 ppm eine Verschiebung von 31.0 ppm erfährt. Beide Werte zeigen auch hier eine gute Übereinstimmung mit den Daten eines Ethanthiolato-Clusters von 84.2 und 35.4 ppm. Für die Kohlestoffatome  $C_{\gamma}$  und  $C_{\delta}$  beträgt  $\Delta\delta$  nur noch 5.2 bzw. 1.7 ppm gegenüber dem freien Thiol, während die beiden endständigen Kohlenstoffatome nur noch um weniger als 1 ppm verschoben sind.

**Tabelle 4**: <sup>1</sup>H NMR- und <sup>13</sup>C NMR-Verschiebungen  $\delta$  [ppm] der Hexyl-Gruppe von [SHex] und *n*-Hexanthiol in CD<sub>3</sub>CN sowie  $\Delta\delta$ .

| <sup>1</sup> H |      |      |      |      |      |      |  |       |      | <sup>13</sup> C |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|------|------|--|-------|------|-----------------|------|------|------|
| [SHex]         | 12.9 | 2.26 | 1.91 | 1.39 | 1.39 | 0.92 |  | 108.2 | 66.6 | 34.7            | 34.5 | 24.6 | 15.3 |
| HexSH          | 2.50 | 1.59 | 1.39 | 1.30 | 1.30 | 0.90 |  | 25.8  | 35.6 | 29.5            | 32.8 | 24.0 | 15.2 |
| Δδ             | 10.4 | 0.67 | 0.52 | 0.09 | 0.09 | 0.02 |  | 82.4  | 31.0 | 5.2             | 1.70 | 0.60 | 0.10 |

Verschiebungen von links nach rechts für  $C_{\alpha}$ - $C_{\zeta}$ , bzw. die am jeweiligen Kohlenstoff gebundenen Protonen.

### 3.1.4 tert-Butanthiolato-Cluster

Cluster mit *tert*-Butanthiolato-Liganden [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ([S<sup>t</sup>Bu]) wurden in Analogie zum Methanthiolato-Cluster synthetisiert (Reaktionsschema 1),<sup>[69]</sup> wobei zunächst ebenfalls das Tetramethylammonium-Salz dargestellt wurde. Cluster mit *tert*-Butanthiolato-Liganden wurden zum einen synthetisiert, da sich das Thiolat leicht substituieren lässt und zum anderen die sterisch anspruchsvollen Gruppen die negative Ladung des Clusters effektiv abschirmen. Die dadurch verringerte Coulomb-Anziehung sollte die Synthese von ionischen Flüssigkeiten ermöglichen.

Die <sup>1</sup>H NMR-Daten von [S<sup>t</sup>Bu] in CD<sub>3</sub>CN zeigen ein verbreitertes Signal bei 2.67 ppm und weisen damit eine Kontaktverschiebung von 1.31 ppm im Vergleich zum freien Thiol bei 1.36 ppm auf, was in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 1.26 ppm für diese Cluster liegt.<sup>[56]</sup> Im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum sind die Resonanzen des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Kohlenstoffatoms in CD<sub>3</sub>CN bei 108 bzw. 62.3 ppm zu beobachten. Dies ergibt für C<sub> $\alpha$ </sub> und C<sub> $\beta$ </sub> eine Kontaktverschiebung von 65.8 ppm bzw. 26.1 ppm. Damit ist  $\Delta\delta$  im Vergleich zu den anderen Clustern merklich kleiner, was sich auf die elektronenschiebende Wirkung der *tert*-Butylgruppe zurückführen lässt, die die Spindichte auf dem organischen Rest verringert.

#### 3.1.5 Synthese von Clustern mit Kationen ionischer Flüssigkeiten

Der zweite Schritt für die Darstellung von ILs ist die Substitution des Tetramethylammonium-Kations durch ein geeignetes IL-Kation. Hierbei kommt zum einen das HSAB-Prinzip zum Tragen, das den Austausch des harten TMA-Kations gegen ein weicheres Kation ermöglicht. Zum anderen wird bei Verwendung von Halogenid-Salzen IL+X- (X = Cl, Br, I) Me<sub>4</sub>NX gebildet, welches in organischen Lösungsmitteln wie THF oder MeCN schlecht löslich ist und als Niederschlag aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Auf Basis dieses Prinzips wurden die Cluster mit Salzen von 1-Ethyl- (EMIm), 1-Butyl-1-Hexyl-3-methylimidazolium (HMIm), 1-Hexyl-2,3-dimethylimidazolium (BMIm), (HDMIm), 1,3-Didecyl-2-methylimidazolium (DDMIm), 1,1-Butylmethylpyrrolidinium (BMPyr), Tributylmethylphosphonium (P<sub>1444</sub>), Tributyltetradecylphosphonium (P<sub>44414</sub>), Trihexyltetradecylphosphonium (P<sub>66614</sub>), Tetraoctylphosphonium (P<sub>8888</sub>) und Triethylsulfonium (Et<sub>3</sub>S) umgesetzt (Reaktionsschema 3). Für die [S<sup>t</sup>Bu]-Cluster wurden diverse Salze auch über die direkte Synthese analog zur Synthese des TMA-Salzes dargestellt. Daraus resultierten für diese Salze in der Regel geringere Ausbeuten, die vor allem von der Löslichkeit des Produkts nach der Zugabe des ILX-Salzes zur Reaktionslösung abhängig waren.

$$(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SR)_4] + 2 ILX \xrightarrow{MeCN} (IL)_2[Fe_4S_4(SR)_4]$$
$$- 2 Me_4NX \downarrow$$
$$R = Me, {}^tBu, Hex, tfe; IL = Org. Kation; X = Halogenid$$

**Reaktionsschema 3**: Darstellung von Eisen-Schwefel-Cluster-Salzen mit Kationen ionischer Flüssigkeiten.

Die Synthese von  $IL_2[Fe_4S_4(SR)_4]$  (R = S<sup>t</sup>Bu, SMe, Stfe) konnte in MeCN durchgeführt werden, da die Edukte und das Produkt gut löslich sind, währen das unlösliche Me<sub>4</sub>NX-Salz auf diese Weise leicht abfiltriert werden konnte. Das getrocknete Filtrat wurde mit einem unpolaren Lösungsmittel extrahiert, um verbleibende TMA-Salze zu entfernen. Da die Salze mit IL-Kationen einen größeren aliphatischen Charakter haben, sind diese in unpolaren Lösungsmitteln besser löslich als die entsprechenden TMA-Salze. Für Cluster mit Methanthiolato-Liganden und Kationen mit kürzeren Seitenketten (< Hexyl) war ein Gemisch aus THF und MeCN erforderlich, während Cluster mit *tert*-Butyl- und Trifluoroethyl-Substituenten in THF/Et<sub>2</sub>O-Gemischen löslich sind. [SHex]-Cluster mit langkettigen Kationen (> Hexyl) sind hingegen unlöslich in MeCN, dafür aber löslich in Et<sub>2</sub>O.

Auf diese Weise lassen sich ausgehend von TMA [SMe] in ein bzw. zwei Stufen effektiv eine große Anzahl verschiedener Eisen-Schwefel-Cluster-Salze IL<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>] darstellen. Die Ausbeuten für die Thiolat-Substitution und die Kationen-Metathese liegen in der Regel im Bereich von 90 %. Dadurch und aufgrund der Einfachheit der beiden Reaktionsschritte ist diese Syntheseroute effektiver als die synthetisch aufwendigere und langwierigere direkte Synthese nach Reaktionsschema 1 mit dem entsprechenden Thiolat und Kation.

Nach Reaktionsschema 3 sollten auch die entsprechenden Triethylsulfonium-Salze dargestellt werden. Jedoch wurde bei der Umsetzung der TMA-Salze von [SMe], [SHex] und [S<sup>t</sup>Bu] innerhalb von Stunden die Bildung eines unlöslichen schwarzen Feststoffs beobachtet (Reaktionsschema 4).

$$(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SR)_4] + 2 Et_3SI \longrightarrow (Me_4N)_2[Fe_4S_4(SR)_2I_2] + 2 Et_2S + 2 EtSR$$

$$(Me_4N)_2[Fe_4S_4(SR)_2I_2] \longrightarrow Me_4NI\downarrow + "[Fe_4S_4(SR)_2]"\downarrow$$

$$R = Me_4^Bu_4 Hex$$

Reaktionsschema 4: Reaktion von Eisen-Schwefel-Clustern mit Triethylsulfoniumiodid.

Wie bereits von Holm *et al.*<sup>[66]</sup> beobachtet wurde, reagieren Sulfonium-Salze als Elektrophil mit einem Thiolato-Liganden unter Bildung des entsprechenden Alkylethylsulfids und Diethylsulfid. Die am Eisen freiwerdende Koordinationsstelle kann anschließend durch ein Halogenid besetzt werden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen von Holm *et al.* kann sich in diesem Fall jedoch unlösliches TMA-Iodid bilden, sodass ein zweifach koordinativ ungesättigter Cluster entsteht, der instabil ist und zu dem beobachteten unlöslich Feststoff weiterreagiert. Die Reaktion ist im Vergleich zu dem von Holm *et al.* verwendeten Sulfonium-Salzen [PhMeSCH<sub>2</sub>R]<sup>+</sup> (R: -C(O)Ph; -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN) langsam, da Et<sub>3</sub>S<sup>+</sup> vergleichsweise elektronenreich ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist außerdem abhängig von der Nukleophilie des jeweiligen Thiolats, weshalb die Reaktion mit TMA[Stfe] nicht beobachtet wird, sondern die geplante Kationen-Metathese abläuft. Das erhaltene Produkt Et<sub>3</sub>S[Stfe] konnte ohne Anzeichen von Zersetzung NMR-
spektroskopisch untersucht werden. Auch eine Elementaranalyse in Übereinstimmung mit der berechneten Zusammensetzung konnte einige Wochen nach der Synthese erhalten werden. Jedoch wurde beobachtet, dass innerhalb von Monaten im Feststoff eine Zersetzung eintritt und ein unlöslicher Feststoff gebildet wird. Damit erscheinen Sulfonium-Salze für die Synthese ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Eisen-Schwefel-Clustern generell als ungeeignet.

Die Cluster-Salze mit den übrigen IL-Kationen unterscheiden sich in ihrer makroskopischen Erscheinung erheblich voneinander. So sind die [S<sup>t</sup>Bu]-Salze größtenteils kristallin zu erhalten, während die Salze von [SHex] wachsartig amorph vorliegen. Dies zeigt, dass die vergleichsweise großen tert-Butyl- und Hexyl-Gruppen nicht für die Darstellung von ionischen Flüssigkeiten geeignet sind. Die gewünschte Ladungsabschirmung ist damit nicht ausreichend, sondern wird durch die verstärkten van-der-Waals-Wechselwirkungen der Alkylgruppen aufgehoben. Die wachsartige Struktur der [SHex]-Salze zeigt jedoch, dass die Verwendung langer Alkylketten den angestrebten Effekt erzielt. Für kurzkettige Imidazolium-Salze von [SMe] und [Stfe] werden dagegen viskose Flüssigkeiten erhalten. Mit anderen Kationen bilden diese hingegen ebenfalls wachsartige Feststoffe. Damit sind diese kleineren Anionen besser für die Synthese ionischer Flüssigkeiten geeignet. Dies ist darauf zurückführen, dass die Cluster auch mit kleinen Thiolato-Liganden im Vergleich zu anderen Anionen bereits relativ groß sind. Eine weitere Vergrößerung bewirkt dann den gegenteiligen Effekt, so wie dies beispielsweise für die zunehmende Kettenlänge von Phosphonium- und Imidazolium-Salzen beobachtet wird.<sup>[50]</sup>

Die IL-Cluster wurden ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Die Signale in <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C und <sup>19</sup>F NMR-Spektren der entsprechenden Thiolato-Liganden zeigen dabei keine nennenswerte Änderung ihrer Verschiebung im Vergleich zu den Tetramethylammonium-Salzen. Ebenso kann keine signifikante Verschiebung der Resonanzen der Kationen beobachtet werden. Lediglich eine Verbreiterung der Signale tritt auf, die mit zunehmender Konzentration stärker ausgeprägt ist, ohne dass dieser Effekt genauer quantifiziert wurde. Dadurch ist es teilweise nicht mehr möglich, die Protonen-Kopplungen zu beobachten. Das Integral-Verhältnis der <sup>1</sup>H NMR-Signale der jeweiligen Thiolato-Liganden des Cluster-Dianions und der Signale der Kationen beträgt 2:1, womit bei vier Thiolato-

Liganden pro Cluster zwei Kationen pro Cluster vorliegen. Die Abwesenheit einer Tetramethylammonium-Resonanz bei 3.1 ppm im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt, dass ein vollständiger Kationen-Austausch erreicht wurde.

Da die Verbindungen IL<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>] mit Methan- und Trifluoroethanthiolato-Liganden Flüssigkeiten bzw. amorphe Feststoffe bilden, konnte keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Jedoch wurden zur Strukturanalyse geeignete Kristalle von BMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] erhalten (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** ORTEP-Darstellungen (50 %) von  $BMIm_2[Fe_4S_4(StBu)_4]$ . Nur ein Anion und zwei Kationen der asymmetrischen Einheit wurden abgebildet. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Nicht alle Atome der BMIm-Kationen konnten anisotrop verfeinert werden. • Fe, • S, • N, • C.

Die Qualität der Struktur ist mit einem R<sub>1</sub>-Wert von ca. 20 % relativ gering. In der asymmetrischen Einheit lassen sich zwei Cluster sowie vier Imidazolium-Kationen nachweisen. Letztere sind jedoch stark fehlgeordnet und können nicht anisotrop verfeinert werden. Die beiden Eisen-Schwefel-Cluster weisen jedoch keine Fehlordnung auf und zeigen eine nur geringe Standardabweichungen für die Bindungslängen und -winkel, welche daher trotzdem diskutiert werden können. Die starke Fehlordnung der Kationen bestätigt das Konzept für die Synthese ionischer Flüssigkeiten, da es nur eine geringe Präferenz einer Lage für die Kationen gibt und damit kein regelmäßiges Kristallgitter mehr gebildet werden kann. Die Strukturparameter (Tabelle 5) der beiden unabhängigen Cluster in der Elementarzelle weisen geringfügige Abweichungen untereinander auf, ebenso wie von bereits bekannten Strukturdaten von [S<sup>t</sup>Bu]-Clustern.<sup>[74]</sup> Auch zu den bereits diskutierten Clustern treten keine größeren Unterschiede auf, lediglich das Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Volumen ist um 0.25 Å<sup>3</sup> vergrößert. Dies deutet auf eine erhöhte Elektronendichte im Cluster hin,<sup>[73]</sup> was auf die elektronenschiebende Wirkung der *tert*-Butylgruppe zurückgeführt werden kann.

**Tabelle 5**: Gemittelte Strukturparameter mit Standardabweichungen (in Klammern) und deren Anzahl <sup>*a*</sup> von BMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>*t*</sup>Bu)<sub>4</sub>] für zwei unabhängige Cluster in der Elementarzelle, Abstände in [Å], Winkel in [°], Volumina [Å<sup>3</sup>].

|   | Fe-Fe                      | Fe-S                       | Fe-SR    | Fe-S-Fe                  | S-Fe-S                     | V(Fe <sub>4</sub> ) | <b>V(S</b> <sub>4</sub> ) | V(Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> ) |
|---|----------------------------|----------------------------|----------|--------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|------------------------------------|
| 1 | 2× 2.781(5)<br>4× 2.759(4) | 8× 2.317(6)<br>4× 2.239(6) | 2.260(7) | 8× 74.3(2)<br>4× 73.8(2) | 4× 104.7(2)<br>8× 103.4(2) | 2.48                | 5.52                      | 9.72                               |
| 2 | 2× 2.786(5)<br>4× 2.741(4) | 8× 2.316(6)<br>4× 2.237(6) | 2.234(6) | 8× 74.0(2)<br>4× 73.9(2) | 4× 104.2(2)<br>8× 103.8(2) | 2.47                | 5.53                      | 9.68                               |
| Ø | 2× 2.784(5)<br>4× 2.750(4) | 8× 2.317(6)<br>4× 2.238(6) | 2.247(7) | 8× 74.2(2)<br>4× 73.9(2) | 4× 104.5(2)<br>8× 103.6(2) | 2.48                | 5.53                      | 9.70                               |

<sup>*a*</sup> Für die jeweiligen Bindungslängen und -winkel ergeben sich jeweils zwei Gruppen, deren Werte gemittelt wurden. Die Anzahl der gemittelten Werte ist vor dem Mittelwert angegeben.

## 3.1.6 Synthese reduzierter Cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>

Bei der Verwendung von Eisen-Schwefel-Clustern als Elektrolyt in einer RFB werden diese im Rahmen des Ladeprozesses reduziert. Daher sollte auch die reduzierte Form, [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>, untersucht werden. Dazu wurde TMA[Stfe] reduziert, wobei sowohl eine chemische als auch eine elektrochemische Reduktion durchgeführt wurde (Reaktionsschema 5), wie dies auch bereits für andere Eisen-Schwefel-Cluster beschrieben wurde. Abgesehen von einem Benzylthiolato-Cluster konnten dabei bislang jedoch keine anderen Alkylthiolato-Cluster isoliert werden, welche allerdings durch eine Synthese ausgehend von FeCl<sub>2</sub> zugänglich sind.<sup>[59,84]</sup>

Für die chemische Reduktion wurde das Anthracen-Anion verwendet, welches *in situ* aus Natrium und Anthracen in THF hergestellt wurde. Um die Löslichkeit des Produkts zu erhöhen, wurden zusätzlich drei Äquivalente TBABr zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Reaktion läuft dabei innerhalb weniger Sekunden ab, was sich an einer Farbänderung von gelbbraun nach rotbraun gut erkennen lässt. Dabei wurde (TBA)<sub>3</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] erhalten und NMR-spektroskopisch untersucht.

$$(Me_{4}N)_{2}[Fe_{4}S_{4}(Stfe)_{4}] + Na^{+}$$

$$+ 3 Bu_{4}NBr \longrightarrow (Bu_{4}N)_{3}[Fe_{4}S_{4}(Stfe)_{4}]$$

$$THF - 2 Me_{4}NBr - NaBr - NaBr - NaBr - Anthracen$$

$$+ e^{-} (-1.8 V vs. Fc^{0/+}) \longrightarrow (Bu_{4}N)_{3}[Fe_{4}S_{4}(Stfe)_{4}]$$

$$MeCN = (0.1 M Bu_{4}NPF_{6}) - 2 Me_{4}NPF_{6}$$

**Reaktionsschema 5:** Chemische und elektrochemische Reduktion von [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum wird eine deutliche Verschiebung der Resonanz des Thiolato-Liganden von 12.1 ppm auf 31.4 ppm beobachtet. Damit ergibt sich eine Kontaktverschiebung  $\Delta\delta$  von 28.2 ppm, die damit etwa dreimal so hoch ist wie für die nichtreduzierte Form. Das Auftreten dieses Signals mit starker Tieffeldverschiebung deckt sich mit früheren Ergebnissen für den Cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SEt)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> für den im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum ein Signal bei 36.8 ppm beobachtet wird.<sup>[84]</sup>  $\Delta\delta$  ist damit für [Stfe]<sup>3-</sup> mit 82 % des Wertes von 34.3 ppm für [SEt]<sup>3-</sup> geringer. Dies liegt in guter Übereinstimmung mit den Daten für die nicht-reduzierten Cluster, für die für [Stfe] ein  $\Delta\delta$  von 88 % im Vergleich zu [SEt] beobachtet wird. Die Halbwertsbreite des Signals ist mit 82 Hz im Vergleich zu [Stfe] mit 60 Hz noch weiter vergrößert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der reduzierte Cluster einen Spin-Grundzustand von  $S = \frac{1}{2}$  aufweist, während für die nicht-reduzierte Form bei Temperaturen unter 100 K der Spin im Grundzustand S = 0 beträgt. Die Besetzung höher Spinzustände führt bei erhöhter Temperatur zum beobachteten paramagnetischen Verhalten von [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>2</sup>-Clustern. Für [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>3</sup>-Cluster ist dieser Effekt aufgrund des größeren Spins im Grundzustand mit S = ½ stärker ausgeprägt. Magnetische Messungen bestätigen dieses Verhalten und zeigen bei Raumtemperatur für den reduzierten Cluster eine um zwei Größenordnungen höhere magnetische Suszeptibilität.<sup>[54]</sup>

Eine Kopplung der Protonen mit den <sup>19</sup>F-Kernen ist daher wie auch im [Stfe]-Cluster nicht zu beobachten. Die Signale des Kations treten im erwarteten Integralverhältnis von 3:1 zum Signal des Thiolato-Liganden auf und sind wie im nicht-reduzierten Cluster leicht verbreitert.

Im <sup>19</sup>F NMR-Spektrum tritt die Resonanz des Thiolats bei -37.7 ppm auf, die damit eine Kontaktverschiebung von 20.0 ppm aufweist, also etwas mehr als doppelt so groß wie für [Stfe] ist. Die Methylgruppe in [SEt]<sup>3-</sup> hingegen weist lediglich eine Kontaktverschiebung von 4.1 ppm auf,<sup>[84]</sup> die wie auch für die nicht-reduzierten Cluster deutlich kleiner ist als für [Stfe].

Für die Röntgenstrukturanalyse konnten keine geeigneten Kristalle erhalten werden, um die Struktur des Reaktionsprodukts zu verifizieren, jedoch legen die NMR-Daten die erfolgreiche Synthese nahe.

Die elektrochemische Reduktion führt zum gleichen Reaktionsprodukt. Aufgrund des benötigten Leitsalzes konnte dieses nur in geringen Ausbeuten isoliert werden, da die vollständige Abtrennung des im großen Überschuss eingesetzten TBAPF<sub>6</sub> nur schlecht möglich war.

## 3.1.7 Hochskalierung der Elektrolyt-Synthese

Die Synthese komplexer metallorganischer Verbindungen ist in der Regel lediglich im Rahmen kleinerer Mengen von wenigen Gramm beschrieben. Da die angestrebte Anwendung als Energiespeichermedium selbst in der Phase der grundlegenden Validierung des Konzeptes in einer kleinen Testzelle jedoch bereits größere Mengen erfordert, soll an dieser Stelle auf diese Problematik eingegangen werden. Da EMIm[Stfe] für die angestrebte Anwendung am geeignetsten ist, soll hier die Synthese dieser Substanz näher beleuchtet werden (Reaktionsschema 6).



**Reaktionsschema 6:** Syntheseroute zu EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Für die Synthese eines Eisen-Schwefel-Clusters werden 14 Äquivalente eines Thiolates benötigt. Daher wurde zunächst der [SMe]-Cluster synthetisiert, um anschließend die Methanthiolato-Liganden durch Trifluoroethanthiol zu substituieren, da die Herstellung von Trifluoroethanthiol weitaus aufwendiger ist. Folglich werden für die Synthese der Eisen-Schwefel-Cluster große Mengen NaSMe benötigt. Die Synthese ausgehend von Dimethyldisulfid (a) ist in der Literatur mit einer Ansatzgröße von 87 mmol beschrieben, welche sukzessive auf eine Größe von 10 mol in 2 L THF hochskaliert wurde. Die Reaktionsführung ist dabei deutlich von der Größe der Oberfläche des Natriums und der Konzentration des Disulfids abhängig. Sind Oberfläche und Konzentration groß, muss die Reaktion gekühlt werden, sind hingegen Oberfläche und Konzentration vergleichsweise gering, muss die Reaktionslösung unter Rückfluss erhitzt werden, um eine zügige Umsetzung zu erreichen. Grundsätzlich ist ein Überschuss an MeSSMe erforderlich, da sonst Natriumreste im Produkt verbleiben. Die Umsetzung erfolgt unabhängig von der Ansatzgröße quantitativ.

Die Synthese des Eisen-Schwefel-Cluster (b) wurde in Analogie zur bekannten Route durchgeführt, bei welcher 60 mmol tert-Butanthiol eingesetzt werden.<sup>[69]</sup> Auch hier konnte die Ansatzgröße auf 10 mol des Thiolats in 8 L MeOH gesteigert werden. Jedoch ist diese Reaktion nicht unproblematisch, da das Lösen und die Zugabe der einzelnen Edukte stark exotherm sind, sodass eine effektive Kühlung erforderlich ist. Mit zunehmender Ansatzgröße verschlechtert sich die Ausbeute der Reaktion, möglicherweise auf Grund ungenügender Kühlung der Reaktionslösung. So wird die verstärkte Bildung eines unlöslichen schwarzen Feststoffs beobachtet, bei dem es sich wahrscheinlich um Eisensulfid handelt. Dadurch verringerte sich die mit ca. 50 % ohnehin nur moderate Ausbeute auf 35 %. Eine weitere Ursache ist, dass bei der Reaktion große Menge NaCl entstehen, die nach der Synthese abgetrennt werden müssen. Bei 10 mol NaSMe bedeutet dies bereits 0.5 kg NaCl, das in Methanol als sehr feiner Feststoff suspendiert ist und deshalb nur schwer und mit hohem Zeitaufwand abfiltriert werden kann. Bei der Synthese ebenfalls freigesetztes Dimethyldisulfid kann theoretisch zurückgewonnen werden und für die Synthese neuen Methanthiolats (a) eingesetzt werden. Auf diese Weise könnte der durch die Stöchiometrie bedingte hohe Bedarf an Dimethyldisulfid verringert werden.

Die Folgereaktion zu TMA[Stfe] (c) verläuft unproblematisch auch in großen Mengen bis 0.2 mol in 0.5 L THF. Lediglich die Freisetzung großer Mengen gasförmigen Methanthiols beim Erhitzen der Lösung unter Rückfluss muss berücksichtigt werden. Theoretisch ist auch hier wieder eine Wiederverwendung nach Deprotonierung zu NaSMe möglich. Die Umsetzung erfolgt unabhängig von der Ansatzgröße mit guten Ausbeuten von 80-90 %. Die Darstellung der ionischen Flüssigkeit (d) durch Kationenaustausch verläuft ebenfalls im größeren Maßstab (0.15 mol) mit hohen Ausbeuten von 80-90 % ohne große Unterschiede im Vergleich zu geringeren Mengen.

Die Herstellung von großen Mengen Trifluoroethanthiol ist für die Synthese der ionischen Flüssigkeit essentiell, daher soll hier auch auf diese Syntheseroute eingegangen werden. Trifluoroethanol stellt hierfür ein günstiges und gut handhabbares Edukt dar. Zur Einführung der Thiolgruppe wird der Alkohol zunächst zum Trifluoroethylmethylsulfonat umgesetzt (e). Die literaturbekannte Synthese<sup>[85]</sup> wurde auf 5 mol des Alkohols in 2 L DCM vergrößert und damit die Konzentration der Reaktionslösung verzehnfacht. Daher muss hier die Zugabe des Methansulfonsäurechlorids sehr langsam über mehrere Stunden erfolgen, um eine Erwärmung der Lösung über 0 °C und damit Nebenreaktionen weitestgehend zu vermeiden. Dadurch konnten auch bei großen Reaktionsansätzen Ausbeuten über 80 % erreicht werden.

Die Umsetzung zum Benzyltrifluoroethylthioether (f) verläuft in Abwandlung einer ähnlichen Synthese<sup>[86]</sup> auch im Maßstab von 4 mol ohne Besonderheiten ab. Lediglich bei der Destillation des Produkts ist die Abtrennung des eingesetzten Überschuss' an Benzylthiol bei großen Reaktionsansätzen schwierig. Benzylthiol kann allerdings durch Rühren des Rohprodukts über KOH und anschließende Filtration entfernt werden. Die Ausbeuten liegen dabei im Bereich von 75 %.

Die anschließende Synthese des Thiols (g) erfolgt durch Mischen und Erhitzen des Thioethers und Phosphorpentoxid ohne Lösungsmittel.<sup>[81]</sup> Bei der Durchführung im Maßstab von 2.5 mol (im Vergleich zur Literatur mit 0.1 mol) ist eine gute Durchmischung der Reagenzien schwierig sicherzustellen. Auch das vollständige Erhitzen der gesamten Reaktionsmischung ist nicht unproblematisch, sodass für eine hohe Ausbeute die Temperatur über die angegebene Temperatur von 180 °C hinaus erhöht werden musste. Dabei konnte eine Ausbeute von 80 % erreicht werden, während mit kleineren Ansätzen Ausbeuten von über 90 % erzielt werden konnten. Beim Abdestillieren des Produkts ist bei größeren Ansätzen der Einsatz einer Kolonne nötig, da hier eine nennenswerte Menge Benzol freigesetzt wird, das so direkt bei der Synthese abgetrennt werden kann. Die Entsorgung des gebildeten schwarzen Rückstands ist bei Anwendung höherer Temperaturen ebenfalls schwierig, da sich darin Einschlüsse einer pyrophoren Substanz befinden, bei der es sich in Analogie zu den Experimenten von Henning Brand um weißen Phosphor handeln könnte.<sup>[87]</sup>

Generell konnte gezeigt werden, dass die Synthese großer Mengen von über 100 g der ionischen Flüssigkeit EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] mit laborüblichen Techniken möglich ist. Der Schlüsselschritt ist hierbei die Synthese des [SMe]-Clusters, welche nur in moderaten Ausbeuten abläuft und mehrere langwierige Filtrationen erfordert.

Eine alternative Syntheseroute für TMA[SMe] ist in Reaktionsschema 7 dargestellt, bei der anstelle von Schwefel Natriumsulfid eingesetzt wird. Dies verringert den Bedarf an Thiolat als Reduktionsmittel um 60 %. Diese Synthese wurde bislang lediglich in sehr verdünnter Lösung für UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen beschrieben.<sup>[70]</sup> Im präparativen Maßstab wurde diese Synthese jedoch lediglich mit einem dreifachen Überschuss des Thiolats durchgeführt.<sup>[68]</sup>

$$6 \text{ NaSMe} + 4 \text{ FeCl}_3 + 4 \text{ Na}_2 \text{S} \xrightarrow{2 \text{ Me}_4 \text{NCl}} (\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SMe})_4]$$

$$- 14 \text{ NaCl}$$

$$- 1 \text{ Me}_{\text{SSMe}} 28 \%$$

Reaktionsschema 7: Alternative Synthese von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>].

Die Reaktion wurde mit einer Ansatzgröße von 1.5 mol NaSMe durchgeführt, wobei eine Ausbeute von 28 % erzielt wurde. Damit ist die erreichte Ausbeute zwar prozentual geringer als für die klassische Synthese, auf Grund der besseren Stöchiometrie wird in Bezug auf NaSMe aber eine um ca. 25 % größere Stoffmenge des Clusters erhalten. Bislang wurden keine Versuche unternommen, die Reaktion zu optimieren, sodass an dieser Stelle Potential für höhere Ausbeuten verbleibt. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist, dass technisches Na<sub>2</sub>S eingesetzt werden kann, welches als Trihydrat vorliegt, da die Synthese von [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Clustern unempfindlich gegenüber Wasser ist.<sup>[69]</sup> Im Gegensatz zu NaSMe ist Na<sub>2</sub>S · 3 H<sub>2</sub>O leicht kommerziell erhältlich, was die Durchführung der Reaktion im großen Maßstab vereinfacht.

Die Atomökonomie ist für die Synthese von EMIm[Stfe] nicht sehr hoch, da zahlreiche Nebenprodukte anfallen. Jedoch könnten einige davon, wie z.B. MeSSMe, MeSH, und Me<sub>4</sub>NBr, wieder für die Synthese genutzt werden. Lediglich NaCl stellt hier ein Abfallprodukt dar. Für die Synthese von Trifluoroethanthiol ist dies nicht möglich, da hier Methansulfonsäurechlorid und Benzylthiol nicht auf einfachem Wege wiedergewonnen werden können, ebenso wie HNEt<sub>3</sub>Cl und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Daher wären hier andere Syntheserouten sinnvoll. Bekannt ist beispielsweise die Reaktion von H<sub>2</sub>S mit Trifluoroacetaldehydhydrat unter Druck bei 200 °C (Reaktionsschema 8).<sup>[88]</sup>



Reaktionsschema 8: Alternative Synthese von Trifluoroethanthiol.[88]

### 3.1.8 Kosten des Elektrolyten

Ein entscheidender Aspekt für die Nutzung des Elektrolyten sind dessen Herstellungskosten. Daher wurden die Kosten der benötigten Chemikalien für die Synthese näher betrachtet (Tabelle 6).

| Substanz  | Preis pro mol Elektrolyt<br>[€/mol] | Anteil an den Gesamt-<br>kosten [%] |  |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
| Natrium   | 1.16                                | 4.15                                |  |
| Dimethyldisulfid  | 3.20                                | 11.41                               |  |
| Natriummethanthiolat  | 4.36                                | 15.56                               |  |
| Eisen(III)chlorid   | 0.60                                | 2.13                                |  |
| Schwefel  | 0.06                                | 0.21                                |  |
| Tetramethylammoniumchlorid  | 1.69                                | 6.05                                |  |
| (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SMe) <sub>4</sub> ] | 6.71                                | 23.94                               |  |
| Trifluoroethanol  | 8.73                                | 31.16                               |  |
| Methansulfonsäurechlorid  | 1.29                                | 4.59                                |  |
| Triethylamin  | 1.12                                | 3.98                                |  |
| Benzylthiol   | 6.57                                | 23.46                               |  |
| Phosphorpentoxid  | 2.04                                | 7.28                                |  |
| Trifluoroethanthiol   | 19.73                               | 70.47                               |  |
| EMIm EtSO <sub>4</sub>  | 1.56                                | 5.58                                |  |
| EMIm <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]               | Σ 28.00                             |                                     |  |

**Tabelle 6:** Kosten der Chemikalien, die für die Synthese von einem Mol des Elektrolyten EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] benötigt werden.<sup>*a*</sup>

*<sup>a</sup>* Die Preise wurden von Alibaba.com im Juli 2016 abgerufen und umfassen in der Regel eine Mindestabnahmemenge von 1 t oder 1 m<sup>3</sup>. Die Preise wurden unter Berücksichtigung der erreichten Ausbeuten berechnet.

Die Kosten für Lösungsmittel und Energiebedarf wurden dabei nicht berücksichtigt, da diese deutlich schwieriger abzuschätzen sind und vermutlich einen relativ geringen Beitrag zu den Gesamtkosten leisten.

Anhand dieser Aufstellung wird ersichtlich, dass mit über 70 % der größte Teil der Kosten auf Trifluoroethanthiol entfällt. Dies ist vor allem auf den hohen Preis von Trifluoroethanol zurückzuführen, der bereits 30 % der Gesamtkosten ausmacht. Aufgrund der allgemein höheren Preise für fluorierte Chemikalien ist dies nicht unerwartet. Einen ebenfalls hohen Anteil hat allerdings auch Benzlythiol mit 23 % der Kosten. Damit sind diese beiden Chemikalien die mit Abstand teuersten dieser Syntheseroute und verursachen über die Hälfte der entstehenden Kosten. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit alternative Syntheserouten zu finden (s. Reaktionsschema 8) oder günstigere Edukte wie beispielsweise Trifluoroessigsäure einzusetzen. Auf diesem Weg könnte der Preis des Elektrolyten deutlich reduziert werden.

Auch die Kosten für die Synthese von NaSMe betragen nach dieser Berechnung über 15 %. Daher ist die in Reaktionsschema 7 dargestellte alternative Synthese ein weiterer Ansatz zur Verringerung der Gesamtkosten.

Der Anteil des EMIm-Kations an den Gesamtkosten ist mit unter 6 % sehr gering, wenn als Edukt EMImEtSO<sub>4</sub> verwendet wird. Damit ist die Verwendung von ILs ein deutlich geringerer Kostenfaktor als es zu vermuten wäre.

Anhand des ermittelten Preises für ein Mol des Elektrolyten ergibt sich für einen Liter ein Preis von ca. 42 €/L EMIm[Stfe]. Mit einer Energiedichte der Batterie von 88 Wh/L (Kapitel 3.4.2) ergibt sich ein Preis pro kWh von 477 € (Tabelle 7). Für die Vanadium-RFBs werden Kosten im Bereich von 50-140 €/kWh angegeben.<sup>[45,89,90]</sup>

**Tabelle 7:** Preis des Elektrolyten pro mol, kg, L und kWh <sup>a</sup>.

| Preis [€/mol] | Preis [€/kg] | Preis [€/L] | Preis [€/kWh] |
|---------------|--------------|-------------|---------------|
| 28.00         | 27.07        | 41.96       | 476.86        |

<sup>a</sup> Preis pro kWh wurde mit einer Energiedichte von 88 Wh/L berechnet (s. Kapitel 3.4.2).

Der für den Eisen-Schwefel-Cluster Elektrolyten erreichte Preis ist damit zwar höher als für den Vanadium-Elektrolyten, allerdings kann dieser durch die Wiederverwendbarkeit einiger Reagenzien (s.o.) noch gesenkt werden. Ebenso bieten die vorgestellten alternativen Syntheserouten ebenfalls ein deutliches Einsparungspotential. Der Vanadium-Preis unterliegt außerdem deutlichen Marktschwankungen,<sup>[91]</sup> der insbesondere bei einer erhöhten Nachfrage stark steigen kann.

Zudem führt die höhere Energiedichte des IL-Elektrolyten dazu, dass der Flächenbedarf für eine Batterie sinkt und somit in diesem Bereich Einsparungen ermöglicht werden.

# 3.2 Thermo- und physikochemische Charakterisierung

## 3.2.1 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte  $T_m$  ausgewählter IL<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]-Salze wurden mittels Differenzkalorimetrie (DSC) ermittelt (Tabelle 8). Dabei lassen sich für die verschiedenen Kationen und Thiolate einige Tendenzen erkennen. So sind Methanthiolato-Cluster mit EMIm-, BMIm-, HMIm-, HDMIm-Kationen bei Raumtemperatur flüssig, während mit anderen Kationen Feststoffe gebildet werden. Für *tert*-Butanthiolato-Cluster ergeben sich mit sämtlichen verwendeten Kationen nur Feststoffe, von denen viele kristallin sind. Cluster mit Hexanthiolato-Liganden bilden dagegen mit allen Kationen wachsartige Substanzen. Für die [Stfe]-Cluster bilden sich jedoch mit fast allen Kationen bis auf DDMIm, BMPyr, P<sub>44414</sub> und Et<sub>3</sub>S ionische Flüssigkeiten.

| Kation / Cluster          | [SMe]                         | [SHex]     | [S <sup>t</sup> Bu] | [Stfe]                        |  |  |
|---------------------------|-------------------------------|------------|---------------------|-------------------------------|--|--|
| ТМА                       | S.                            | S.         | S.                  | S.                            |  |  |
| EMIm                      | -42 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) | >150 dec.  | 167                 | -45 (T <sub>g</sub> )         |  |  |
| BMIm                      | -39 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) | >150 dec.  | 153                 | -50 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) |  |  |
| HMIm                      | -41 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) | S.         | S.                  | -50 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) |  |  |
| HDMIm                     | -32 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) | S.         | S.                  | -49 ( <i>T</i> <sub>g</sub> ) |  |  |
| DDMIm                     | 112                           | S.         | 148                 | 39                            |  |  |
| BMPyr                     | S.                            | S.         | S.                  | 75                            |  |  |
| <b>P</b> <sub>1444</sub>  | S.                            | S.         | S.                  | fl.                           |  |  |
| <b>P</b> <sub>44414</sub> | 105                           | S.         | S.                  | 50                            |  |  |
| <b>P</b> <sub>66614</sub> | 105                           | S.         | S.                  | 8                             |  |  |
| P <sub>8888</sub>         | S.                            | S.         | S.                  | fl.                           |  |  |
| Et <sub>3</sub> S         | _ <i>a</i>                    | <b>_</b> a | <b>_</b> a          | S.                            |  |  |

**Tabelle 8:** Schmelzpunkte *T*<sub>m</sub> [°C] für ausgewählte Eisen-Schwefel-Cluster-Salze.

Schmelzpunkte wurden mittels DSC bestimmt; <sup>*a*</sup> Salze sind nicht stabil; s.: fest, fl.: flüssig, anhand der Erscheinungsform,  $T_m$  wurde nicht ermittelt ;  $T_g$ : Glasübergang.

Für [SMe]-Cluster mit 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen liegen alle Schmelzpunkte im Bereich um -40 °C. Dabei tritt keine deutliche Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Länge der Seitenkette auf. Ein derartiges Verhalten ist unerwartet, da bei vielen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Salzen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes bis zu einer Kettenlänge von sechs bis acht Kohlenstoffatomen bekannt ist, gefolgt von einem Anstieg bei noch längeren Ketten.<sup>[50]</sup> Jedoch ist dieses Verhalten bei verschiedenen Anionen unterschiedlich stark ausgeprägt. Allerdings sind für ILs, die auf Dianionen basieren, nur wenig experimentelle Daten bekannt. In einem Beispiel für einen Borcluster [*closo*-B<sub>12</sub>Cl<sub>12</sub>]<sup>2-</sup> zeigt sich jedoch, dass Abweichungen auftreten können.<sup>[92]</sup>

Die Substitution in 2-Position am Imidazoliumring führt in der Regel zu einer Erhöhung des Schmelzpunktes.<sup>[50,93]</sup> Dieser Effekt bestätigt sich auch am Beispiel von HDMIm[SMe]. Für das DDMIm-Salz von [SMe] kommt neben diesem Effekt auch noch die deutlich erhöhte Alkylkettenlänge hinzu, was in Kombination zu einem deutlich höheren Schmelzpunkt von 112 °C führt. Da alle Phosphonium-Salze lediglich Feststoffe bilden, wurden diese weniger intensiv untersucht. Lediglich von den P<sub>44414</sub>- und P<sub>66614</sub>-Salzen wurden mittels DSC die Schmelzpunkte bestimmt, die beide bei 105 °C liegen.

Des Weiteren lässt sich feststellen, dass für die Imidazolium-Salze die DSC-Kurve stufenförmig verläuft (Abbildung 13a), während für die Phosphonium-Salze ein deutlich erkennbares Maximum auftritt. Anschließend kehrt die zugeführte Energie auf das ursprüngliche Niveau zurück (Abbildung 13b). Daraus kann abgeleitet werden, dass bei den Imidazolium-Salzen ein Glasübergang stattfindet, während es sich bei den Phosphonium-Salzen um tatsächliche Schmelzpunkte handelt. Ein solches Verhalten wird auch in der Literatur sehr häufig für diese Kationen beschrieben.<sup>[50]</sup>



**Abbildung 13:** DSC-Kurve für  $HDMIm_2[Fe_4S_4(SMe)_4]$  mit Glasübergang (a) und  $(P_{66614})_2[Fe_4S_4(Stfe)_4]$  mit Schmelzpunkt (b).

Für die *tert*-Butanthiolato-Cluster wurden die Schmelzpunkte der Salze mit EMIm-, BMIm- und DDMIm-Kationen ermittelt, welche im Bereich von ca. 150-170 °C liegen. Diese um ca. 200 °C höheren Schmelzpunkte lassen sich durch die größeren organischen Reste erklären, die zu stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen führen. Der häufig beobachtete Trend, dass mit zunehmender Größe des Anions der Schmelzpunkt sinkt,<sup>[50]</sup> kann in diesem Fall nicht beobachtet werden, da dieser Effekt auf einer stärkeren Ladungsdelokalisation beruht. Da die *tert*-Butyl-Gruppen aber eine elektronenschiebende Wirkung haben, kann die negative Ladung des Clusters nicht auf diese Gruppe delokalisiert werden, sondern bleibt auf den [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kern beschränkt.

Für Imidazolium-Salze der [SHex]-Cluster wurden anhand der DSC-Kurven mehrere endotherme Prozesse beobachtet, bevor eine Zersetzung eintritt. Diese Vorgänge konnten nicht konkret zugeordnet werden, scheinen jedoch im Falle des EMIm- und des BMIm-Salzes keine Schmelzpunkte zu sein, da die Erwärmung der Substanz auf die entsprechenden Temperaturen nicht zum Schmelzen der Probe führte. Für HMIm[SHex] konnte jedoch ein Schmelzpunkt bei 58 °C bestimmt werden. Eine mögliche Erklärung für die beobachtete Aufnahme thermischer Energie durch die Substanzen könnten Phasenumwandlungen sein. Die vier Hexylgruppen bieten eine große Zahl von Freiheitsgraden für die räumliche Anordnung im Festkörper, was dazu führt, dass mehrere dieser Anordnungen energetisch sehr ähnlich sind und bei entsprechender Wärmezufuhr ineinander übergehen können. Genauere Einblicke ließen sich nur durch temperaturabhängige Röntgenbeugungsexperimente gewinnen,<sup>[94]</sup> was jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

Die [Stfe]-Cluster-Salze ähneln in ihrem Verhalten den Methyl-substituierten Analoga. Bei gleichem Kation liegt jedoch der Schmelzpunkt der Fluor-substituierten Cluster stets niedriger. So werden für die EMIm-, BMIm-, HMIm- und HDMIm-Salze Glasübergänge zwischen -45 °C und -50 °C beobachtet. Auch hier wird keine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Alkylkettenlänge beobachtet. Lediglich der leicht erhöhte Wert für  $T_g$  von -45 °C des EMIm-Salzes steht in Übereinstimmung mit diesem Verhalten. Auffällig ist weiterhin, dass für HDMIm[Stfe] keine höhere Glasübergangstemperatur gemessen wird als für das entsprechende HMIm-Salz. Für DDMIm[Stfe] wird mit 39 °C ein ca. 80 K niedrigerer Schmelzpunkt gemessen als für das [SMe]-Salz, für die P<sub>44414</sub>und P<sub>66614</sub>-Kationen liegt die Absenkung von  $T_m$  bei 55 K bzw. 97 K. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass die Einführung eines fluorierten Thiolat-Liganden zu einer verringerten Wechselwirkung zwischen Anion und Kation führt. Dieser Effekt kann zum einen durch eine geringere Affinität zur Bildung von Wasserstoff-Brückenbindungen der Thiolate erklärt werden.<sup>[50]</sup> Zum anderen konnte anhand der Kristallstruktur von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] (Kapitel 3.1.2) gezeigt werden, dass durch die Variation des Thiolats eine geringere Elektronendichte im Cluster-Kern erreicht wird und damit eine stärkere Delokalisation der negativen Ladung über das komplette Dianion. Die dadurch verringerte Coulomb-Wechselwirkung verstärkt die Tendenz zur Bildung ionischer Flüssigkeiten.

#### 3.2.2 Thermische Stabilität

Die thermische Stabilität der Eisen-Schwefel-Cluster wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) untersucht. Im Gegensatz zu kalorimetrischen Messungen, bei denen eine Energieaufnahme detektiert wird, welche sich nicht sicher einer Phasenumwandlung oder einer Zersetzung zuordnen lässt, kann anhand eines beobachteten Masseverlustes auf eine Zersetzungsreaktion geschlossen werden. Außerdem können auf diese Weise die bestimmten Schmelzpunkte abgesichert werden, da ein möglicher Zersetzungsprozess ausgeschlossen werden kann. Daher wurden die TMAund BMIm-Salze der vier Cluster mittels TGA untersucht und zusätzlich durch die Kopplung mit Massenspektrometrie (TGA-MS) die Zersetzungsprodukte analysiert. Die entsprechenden Zersetzungstemperaturen  $T_{dec}$  sind in Tabelle 9 angegeben. Mit einem Bereich für  $T_{dec}$  von 140-210 °C tritt eine relativ große Bandbreite für die chemisch sehr ähnlichen Substanzen auf.

**Tabelle 9:** Zersetzungstemperaturen  $T_{dec}$  [°C] für TMA- und BMIm-Salze von [SMe], [SHex], [S<sup>t</sup>Bu] und [Stfe].

| Kation / Cluster | [SMe] | [SHex] | [S <sup>t</sup> Bu] | [Stfe] |
|------------------|-------|--------|---------------------|--------|
| TMA              | 210   | 150    | 200                 | 190    |
| BMIm             | 160   | 140    | 170                 | 150    |

Die geringste Stabilität zeigt der Hexanthiolato-Cluster, der für das Tetramethylammonium-Salz eine um ca. 50 K niedrigere Zersetzungstemperatur als die anderen Cluster zeigt und auch als Imidazolium-Salz den niedrigsten Wert für  $T_{dec}$  aufweist. Generell ist bekannt, dass mit zunehmender Kettenlänge bei stickstoffbasierten Kation die thermische Stabilität sinkt. Dies ist auf die höhere Stabilisierung der bei der Zersetzung gebildeten Carbokationen und Radikale zurückzuführen.<sup>[95]</sup> Für Anionen ist dieser Trend weniger gut untersucht, es gibt jedoch Beispiele für Alkylsulfate, bei denen ein analoges Verhalten festgestellt wurde.<sup>[96]</sup> Für Dialkylphosphate konnte hingegen keine klare Tendenz beobachtet werden.<sup>[96]</sup>

Die höchste thermische Stabilität weisen die Cluster [SMe] und [S<sup>t</sup>Bu] auf, während [Stfe] im Mittelfeld liegt. Insgesamt betrachtet liegen die Werte für  $T_{dec}$  im unteren Bereich der Zersetzungstemperaturen anderer ionischer Flüssigkeiten von 200-450 °C.<sup>[93,97]</sup>

Auffällig ist weiterhin, dass alle TMA-Salze eine höhere Zersetzungstemperatur zeigen als die entsprechenden BMIm-Salze. In der Literatur hingegen werden für beide Kationen ähnliche Zersetzungstemperaturen beschrieben, die stark vom Anion abhängen. So liegen die Werte für die Halogenid-Salze im Bereich von 250 °C,<sup>[93,98,99]</sup> während PF<sub>6</sub>--Salze über 350 °C<sup>[93,100]</sup> erreichen und NTf<sub>2</sub>-Salze Zersetzungstemperaturen von über 400 °C<sup>[93,95,101]</sup> aufweisen.

Bei der Zersetzung der Halogenid-Salze greift das Halogenid als Nukleophil am Alkylrest des quartären Stickstoffatoms an und führt somit zur Abspaltung eines Halogenalkans. Diese umgekehrte Menshutkin-Reaktion<sup>[102]</sup> ist für zahlreiche Imidazolium- und Ammonium-Salze mittels Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie untersucht und bestätigt worden.<sup>[95]</sup> Für die Eisen-Schwefel-Cluster-Anionen stellt sich die Frage, ob ein ähnlicher Prozess stattfinden kann.

Die Thiolat-Liganden sind labil am Eisen gebunden<sup>[58]</sup> und kommen daher als Nukleophil in Betracht, zumal Thiolate wesentlich stärker nukleophil sind als Halogenide. Anhand der EI-MS Daten können die Zersetzungsprodukte identifiziert und so Rückschlüsse auf den Mechanismus gezogen werden.<sup>\*</sup>

Für die TMA-Salze werden die bereits bekannten m/z -Signale dieses Kations mit Halogenid-Gegenionen<sup>[103]</sup> bei m/z 59 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N), 58 ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N=CH<sub>2</sub>), 42 (CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), sowie 30 (H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>) beobachtet. Dies kann als Indiz für einen ähnlichen Zersetzungsprozess gese-

<sup>\*</sup> Im Sinne der Übersichtlichkeit werden die beobachteten Fragmente als neutrales Molekülfragment notiert ("Me" statt "Me+" für das Methylkation), wobei es sich allerdings stets um monokationische Fragmente handelt.

hen werden. Für die BMIm-Salze werden ebenfalls charakteristische *m/z*-Signale bei 57 (Butyl), 29 (Ethyl), 27 (H<sub>2</sub>C=CH) und 15 (Methyl) detektiert. Die Signale schwerer Fragmente wie Ethylimidazol, Methylimidazol und Imidazol werden nicht beobachtet, da beispielsweise Methylimidazol einen Siedepunkt von 196 °C<sup>[104]</sup> aufweist und daher bei den beobachteten Zersetzungstemperaturen nicht ausreichend flüchtig ist. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur über 200 °C können jedoch auch schwache Signale für Methylimidazol detektiert werden. Dieser schrittweise Prozess kann auch im Verlauf der TGA-Kurve wiedergefunden werden, in der für die Imidazolium-Salze ein stufenförmiger Verlauf auftritt und die Restmasse der nicht-flüchtigen Komponenten erst bei 300-350 °C erreicht wird (Abbildung 14b). Für die TMA-Salze hingegen kann ein relativ direkter Verlauf hin zur Restmasse beobachtet werden (Abbildung 14a). Auch für die Imidazolium-Salze kann daher eine Dealkylierung als Zersetzungsmechanismus vermutet werden.



Abbildung 14: TGA-Kurve für (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>] (a) und BMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>] (b).

Auch die Zersetzungsprodukte der Eisen-Schwefel-Cluster in Form von Thiol-Fragmenten lassen sich im Massenspektrum anhand literaturbekannter Werte<sup>[105]</sup> für Thiole erkennen und zuordnen. Es treten die Signale für R-S (R = Me (47), Hex (117), <sup>t</sup>Bu (89), tfe (115)) auf, welche jedoch nur eine Intensität von 10 % im Vergleich zum intensivsten Signal zeigen. Lediglich für TMA[SMe] ist das Signal bei m/z 47 für MeS das mit der höchsten Intensität. Dieses Verhalten wurde für Methanthiol so bereits in der Literatur<sup>[105]</sup> beschrieben, da hier keine weitere Fragmentierung des Alkylrests auftreten kann. Die Methanthiolato-Cluster zeigen außerdem m/z-Signale bei 61 und 62, die auf die Bildung von Dimethylsulfid zurückzuführen sind.<sup>[105]</sup> Das bedeutet, dass hier das Thiolat analog zu den Halogeniden als Nukleophil reagieren kann und eine Methylgruppe des Kations abstrahiert (**Reaktionsschema 9**).



**Reaktionsschema 9:** Reaktion eines TMA-Kations mit einem Thiolato-Liganden unter Bildung von Dimethylsulfid.

Zusätzlich kann ein Signal bei m/z 94 beobachtet werden, welches auf die Bildung von Dimethyldisulfid schließen lässt. Der Mechanismus für die Entstehung des Disulfids lässt sich an dieser Stelle nicht klären, jedoch ist u.a. von der Synthese von Eisen-Schwefel-Clustern bekannt, dass Methanthiolat gemäß Reaktionsschema 10 durch Fe(III) zu Dimethyldisulfid oxidiert wird.<sup>[70]</sup>

14 MeS<sup>-</sup> + 4 Fe<sup>3+</sup>  $\longrightarrow$  [Fe<sub>4</sub>(SMe)<sub>10</sub>]<sup>2-</sup> + 2 MeSSMe

**Reaktionsschema 10:** Bildung von Dimethyldisulfid aus Methanthiolat in Gegenwart von Eisen(III).<sup>[70]</sup>

Ein analoger Prozess könnte auch bei der thermischen Zersetzung eine Rolle spielen, jedoch kann unter den harschen Reaktionsbedingungen auch ein anderer Mechanismus ohne direkte Beteiligung eines Eisen-Zentrums nicht ausgeschlossen werden. Möglich wäre ebenfalls, dass das Disulfid durch Schwefel aus dem [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kern gebildet wird (s.u.).

Für die [S<sup>t</sup>Bu]-Verbindungen treten die Hauptsignale bei m/z 57 (Butyl), 41 (Propyl), und 29 (Ethyl) auf, die Fragmente des *tert*-Butanthiolats darstellen. Ebenso lässt sich bei m/z 75 das Signal für das Propylthiol-Fragment beobachten, welches ebenfalls typisch für *tert*-Butanthiol ist.<sup>[105]</sup> Ein sehr schwaches Signal ( $\approx 1$  %) tritt für beide Salze bei m/z 104 auf, welches der Masse von MeS<sup>t</sup>Bu entspricht und damit auf die mögliche Bildung dieses Moleküls hindeutet. Damit kann auch hier ein analoger Mechanismus für die Zersetzungsreaktion vermutet werden. Für das TMA- und BMIm-Salz des Hexanthiolato-Clusters werden Signale für die Alkylund Alkenyl-Fragmente mit 1-6 Kohlenstoffatomen beobachtet. Außerdem tritt bei m/z 61 das Signal für CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> auf, was auch in diesem Fall auf die Bildung des Sulfids durch Methylabstraktion vom Kation spricht. Zusätzlich kann auch ein Signal bei m/z 75 detektiert werden, welches durch ein C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>S-Fragment entsteht, dass nur für HexSMe nicht aber für HexSH beobachtet wird.<sup>[106]</sup> Daher scheint auch hier das Thiolat als nukleophil zu reagieren und eine Methylgruppe des Kations zu abstrahieren.

Der [Stfe]-Cluster zeigt neben dem Thiolat-Signal im Massenspektrum die entsprechenden Fragmente der Gruppe bei m/z 83 (CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>), 77 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 69 (CF<sub>3</sub>), 64 (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>), 63 (CHCF<sub>2</sub>), 47 (HSCH<sub>2</sub>), 45 (CH<sub>2</sub>CF) und 33 (CH<sub>2</sub>F). Analoge Fragmente werden für Trifluoroethanol beobachtet,<sup>[107]</sup> was die Zuordnung bestätigt. Für das TMA-Salz wird auch ein Signal bei m/z 61 für CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> beobachtet, was ebenfalls für die Bildung des Sulfids durch einen nukleophilen Angriff des Thiolat-Anions spricht. Zusätzlich treten noch Signale bei m/z 79 (CH<sub>3</sub>SS) und m/z 94 (CH<sub>3</sub>SSCH<sub>3</sub>) auf, welche die Bildung eines Disulfids nahelegen.

Die Restmassen die nach der Pyrolyse bei 500 °C verbleiben, liegen im Bereich von 42 % für TMA[SMe] und 28 % für BMIm[SHex] (Tabelle 10). Hierbei wird deutlich, dass bei einem höheren organischen Anteil in der Substanz ein prozentual kleinerer, nicht flüchtiger Anteil bei der Zersetzung zurückbleibt. Da davon auszugehen ist, dass der Eisen-Anteil nicht flüchtig ist, ergeben sich aus den zurückgebliebenen Massen Substanzen mit Zusammensetzungen von Fe<sub>4</sub>S<sub>2</sub> bis Fe<sub>4</sub>S<sub>5</sub>.

| Tabelle 10: Zurückbleibende Molmassen nach vollständiger Zersetzung bei 500 °C in [g/m                | ol] |
|---|-----|
| sowie der prozentuale Anteil und der dazugehörige $Fe_4S_n$ -Rückstand (n = 2-5). <sup><i>a</i></sup> |     |

| Kation / Cluster | [SMe]                          | [SHex]                         | [S <sup>t</sup> Bu]            | [Stfe]                         |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| TMA              | 289 (42 %)                     | 388 (40 %)                     | 369 (42 %)                     | 371 (39 %)                     |
|                  | Fe <sub>4</sub> S <sub>2</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>5</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>5</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>5</sub> |
| BMIm             | 329 (40 %)                     | 308 (28 %)                     | 345 (35 %)                     | 392 (36 %)                     |
|                  | Fe <sub>4</sub> S <sub>3</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>3</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> | Fe <sub>4</sub> S <sub>5</sub> |

<sup>*a*</sup> Molmassen von Fe<sub>4</sub>S<sub>n</sub>, n = 2: 288 g/mol, 3: 320 g/mol, 4: 352 g/mol, 5: 384 g/mol.

Der geringe verbleibende Schwefel-Anteil für TMA[SMe] kann mit der im Massenspektrum beobachteten Bildung von Dimethyldisulfid erklärt werden, die auf eine Reaktion des Methanthiolats mit einem Sulfido-Liganden zurückzuführen sein könnte. Eine andere Ursache kann die direkte Reaktion des Sulfido-Liganden im [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kern mit dem Ammonium-Kation gemäß Reaktionsschema 11 sein. Diese Reaktion wird lediglich für TMA[SMe] beobachtet, da hier sowohl das Kation als auch das Anion einen geringen sterischen Anspruch aufweisen.



**Reaktionsschema 11:** Reaktion eines TMA-Kations mit einem Sulfido-Liganden im [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kern.

Insgesamt betrachtet, sind die hier dargestellten ionischen Flüssigkeiten im Vergleich mit anderen ILs thermisch etwas weniger stabil.<sup>[93,95,108–110]</sup> Dies war aufgrund der komplexeren Struktur und des stark nukleophilen Charakters der Thiolate zu erwarten. Für die angestrebte Anwendung als Elektrolyt ist jedoch keine hohe thermische Belastung über 100 °C erforderlich, daher ist die Stabilität bis 150 °C für BMIm[Stfe] mehr als ausreichend.

### 3.2.3 Viskosität

Die Viskosität  $\eta$  stellt für ionische Flüssigkeiten eine wesentliche und kritische Eigenschaft dar. Aufgrund der relativ großen Ionen ist die Beweglichkeit der Teilchen im Vergleich zu einer normalen Salzschmelze ( $\eta \approx 1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ )<sup>[111]</sup> deutlich geringer und die Viskosität liegt im Bereich von 10-10 000 mPa $\cdot$ s.<sup>[112]</sup> Eine entscheidende Rolle spielt zum einen die Größe der Ionen und damit in der Regel die Kettenlänge der Alkylgruppen an den quartären Stickstoff- bzw. Phosphoratomen.<sup>[50,93]</sup> Zum anderen sind neben Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen auch Wasserstoff-Brückenbindungen und van-der-Waals-Wechselwirkungen entscheidend.

Die Viskosität von EMIm[Stfe] wurde mittels eines Rotationsrheometers mit einer Kegel-Platte-Geometrie in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abbildung 15a). Die Messungen konnten nicht in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, sodass Teile der Flüssigkeit bei der Vorbereitung der Messung mit Sauerstoff in Kontakt getreten sind. Während der Messungen ist der vermessene Teil der Flüssigkeit jedoch durch den Aufbau weitestgehend von der Umgebung abgeschirmt. Der Teil der Substanz der während der Messung der Atmosphäre ausgesetzt war, zeigte im Verlauf der Messung eine schwache Farbveränderung sowie die Bildung eines Feststoffs an der Oberfläche. Der vermessene Teil der Substanz unterhalb des rotierenden Kegels zeigte keine derartige Änderung, daher können die Daten der Messung als verlässlich betrachtet werden.



**Abbildung 15:** Aufbau des verwendeten Rheometers (a) und Viskosität von EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] in Abhängigkeit von der Temperatur (b).

Bei Raumtemperatur wurde für EMIm[Stfe] eine Viskosität von  $\eta$  = 1 800 mPa·s ermittelt, die bei Temperaturerhöhung schnell sinkt. Bei einer Temperatur von 50 °C liegt die Viskosität bereits nur noch bei ca. 370 mPa·s und fällt bei 80 °C auf unter 120 mPa·s (Abbildung 15b). Dieses Temperaturverhalten ist typisch für die Viskosität und entspricht einem exponentiellen Abfall, der durch die Andrade-Gleichung (2) beschrieben wird.<sup>[113]</sup>

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}}$$
<sup>(2)</sup>

Hierbei sind A und B Stoffkonstanten und T die Temperatur.

Die Viskosität liegt damit deutlich über den Werten, die mit EMIm-Kationen in Kombination mit anderen Anionen erreicht wurden, wie beispielsweise mit  $NTf_2^-$  (33 mPa·s),<sup>[114]</sup>  $N(CN)_2^-$  (21 mPa·s),<sup>[115]</sup>  $B(CN)_4^-$  (17 mPa·s),<sup>[116]</sup> oder  $N(SO_2F)_2^-$  (18 mPa·s).<sup>[117]</sup> Jedoch sind auch ILs mit sehr hoher Viskosität häufig, so ist beispielsweise das EMIm-Salz des nicht-fluorierten Bis(methylsulfonyl)amids N(SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> mit 787 mPa·s erheblich viskoser als sein weit verbreitetes fluoriertes Analogon.<sup>[112]</sup> Ebenso sind ILs, die starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden deutlich viskoser, so z.B. das Hydrogensulfat-Salz BMIm-HSO<sub>4</sub> (900 mPa·s).<sup>[118]</sup> ILs mit relativ großen Anionen wie das Octylsulfat-Salz, BMIm-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SO<sub>4</sub>, (889 mPa·s),<sup>[119]</sup> das starke van-der-Waals-Wechselwirkungen aufweist, zeigen ebenfalls eine höhere Viskosität.

Eisen-Schwefel-Cluster weisen einige Eigenschaften auf, die für eine niederviskose, ionische Flüssigkeit unvorteilhaft sind. Zum einen sind sie dianionisch, was zu einer erhöhten Coulomb-Anziehung mit den Kationen führt, und zum anderen sind die Schwefelatome gute Wasserstoff-Brückenakzeptoren. Im Vergleich zu klassischen Wasserstoff-Brückenbindungen wie in Wasser, sind die Protonen der Imidazolium Kationen zwar relativ schlechte Wasserstoffbrücken-Donoren, sie leisten allerding einen signifikanten Beitrag zur Wechselwirkung in ILs.<sup>[120-122]</sup> Zusätzlich sind Eisen-Schwefel-Cluster im Vergleich zu anderen Anionen sehr groß. Lediglich die auf dem Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>-Kern delokalisierte Ladung und die damit verbundene niedrigere Coulomb-Anziehung sind ein Vorteil für die Verringerung der Viskosität. Die Thiolato-Liganden hingegen führen zu vermehrten Wasserstoff-Brückenbindungen und insbesondere bei großen Alkylresten zu zusätzlichen van-der-Waals-Wechselwirkungen, die die Viskosität erhöhen. Dies lässt sich gut an den [SHex]- und [StBu]-Clustern erkennen, die mit den eingesetzten Kationen amorphe bzw. kristalline Feststoffe bilden. Lediglich die kleinen [SMe]-Cluster bilden mit Imidazolium-Salzen Flüssigkeiten, die jedoch hohe Viskositäten aufweisen. Die genauere Bestimmung der Viskosität dieser ILs war auf Grund der höheren Luftempfindlichkeit (und der damit verbundenen Freisetzung giftigen Methanthiols, MeSH) nicht möglich.

Hier zeigt sich der große Effekt, den die Fluorierung des Anions bewirken kann. Die Einführung der Trifluoroethyl-Gruppe bewirkt trotz ihrer Größe eine Verringerung der Viskosität im Vergleich zu den methylsubstituierten Clustern. Ebenfalls deutlich ist auch der Unterschied zu [S<sup>t</sup>Bu]-Clustern, die über eine ähnliche Größe verfügen, aber keine Flüssigkeiten bilden.

Für die Anwendung in einer Redox-Flow-Batterie ist die Viskosität in zweierlei Hinsicht relevant. Zum einen muss die Flüssigkeit gut pumpbar sein, was mit den hier erzielten

Viskositätswerten kein Problem darstellt. Zum anderen wird innerhalb der Zelle eine möglichst große Elektrodenoberfläche angestrebt, um eine hohe Stromdichte zu erreichen. Deshalb werden entweder poröse Materialien wie Kohlenstofffilz oder enge Strömungskanäle (Flowfields) als Elektroden verwendet. Diese erschweren den Fluss des Elektrolyten, weshalb eine geringere Viskosität vorteilhafter ist. Eine deutliche Verringerung der Viskosität wäre durch eine nur leichte Erhöhung der Temperatur zu erreichen oder durch Verdünnung des Elektrolyten mit einem geringen Anteil einer niederviskosen IL, wie zum Beispiel EMImNTf<sub>2</sub>.

Im Vergleich mit anderen RFB-Elektrolyten ist die Viskosität sehr hoch. So hat der wässrige Vanadium-Elektrolyt eine Viskosität von nur 1.2-1.5 mPa·s.<sup>[123]</sup> Nichtwässrige Systeme, die aus einer Mischung aus BMImPF<sub>6</sub> und einem organischen Lösungsmittel bestehen, zeigen Viskositäten im Bereich von 17-38 mPa·s.<sup>[124]</sup>

Die Viskosität ist auch insofern von Bedeutung, dass sie die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  des Elektrolyten beeinflusst (Kapitel 3.2.4). Gemäß der Nernst-Einstein-Gleichung (3) gilt folgender Zusammenhang:

$$\Lambda_{\rm m} = \frac{F^2 z^2}{RT} \cdot D \tag{3}$$

Mit *F* und *R*, den bekannten Naturkonstanten, *z*, der Ladung des Ions und *T*, der Temperatur, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten *D*. Dieser ist gemäß der Stokes-Einstein Gleichung<sup>[125]</sup> (4)

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta R_0} \tag{4}$$

mit  $k_{\rm B}$ , der Boltzmann-Konstante, *T*, der Temperatur,  $\eta$ , der Viskosität und  $R_0$ , dem hydrodynamischen Radius des diffundieren Teilchens, gegeben. Hieraus lässt sich gut erkennen, dass mit steigender Viskosität die Leitfähigkeit abnimmt. Dies gilt jedoch nur in grober Näherung, da Gleichung (3) nur für Lösungen mit unendlicher Verdünnung gilt, bei denen keine interionischen Wechselwirkungen auftreten. In einer ionischen Flüssigkeit ist jedoch häufig das Gegenteil der Fall.<sup>[126–128]</sup>

Stokes-Einstein-Gleichung (4) lassen auch die Selbst-Anhand der sich Diffusionskoeffizienten D<sub>s</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur ermitteln. Für [Stfe] ergibt sich bei Raumtemperatur für den Selbstdiffusionkoeffizienten Ds des Cluster-Anions ein Wert von  $1.4 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s und bei 80 °C ein Wert von  $2.5 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, wenn der aus der Kristallstruktur abgeschätzte Radius des Clusters von 8.5 Å angenommen wird (Kapitel 3.1.2). Damit ist die Selbstdiffusion von [Stfe] in EMIm[Stfe] um ca. zwei Größenordnungen langsamer als die Selbstdiffusion in anderen ionischen Flüssigkeiten, für die Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10<sup>-6</sup> bis 10<sup>-7</sup> cm<sup>2</sup>/s ermittelt wurden.<sup>[129]</sup> Hierfür ist die Größe des Anions neben möglicherweise zusätzlich auftretenden größeren intermolekularen Wechselwirkungen verantwortlich. Organische Lösungsmittel weisen eine nochmals deutlich schnellere Selbstdiffusion auf, so beispielsweise für Acetonitril mit  $D_s = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.^{[130]}$ 

Mit dem Diffusionskoeffizienten des Clusters sowie des EMIm-Kations lässt sich nach Gleichung (3) auch die molare Leitfähigkeit abschätzen. Diese liegt demnach bei Raumtemperatur bei 0.05 S·cm<sup>2</sup>/mol und steigt bei 80 °C auf 0.71 S·cm<sup>2</sup>/mol. Dieses Ergebnis soll im folgenden Kapitel näher betrachtet werden.

#### 3.2.4 Elektrische Leitfähigkeit

Auch die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist für eine Elektrolyt-Lösung von entscheidender Bedeutung. Sie ist umgekehrt proportional zum elektrischen Widerstand und beeinflusst damit die erreichbare Stromdichte in einer Batterie. Daher wurde die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt, aus der sich auch die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  gemäß Gleichung (5) mittels der molaren Masse *M* und der Dichte  $\rho$  ergibt:

$$\Lambda_{\rm m} = \kappa \cdot \frac{M}{\rho} \tag{5}$$

Für die Leitfähigkeit ergibt sich ein exponentieller Anstieg mit der Temperatur gemäß der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (6)

$$\kappa = A \cdot e^{\frac{B}{T - T_0}} \tag{6}$$

mit A, B und  $T_0$  als stoffbezogenen Parametern.

Die gemessene Leitfähigkeit von EMIm[Stfe] steigt dabei von 0.16 mS/cm bei 18 °C auf 5.8 mS/cm bei 101 °C (Abbildung 16). Die entsprechende molare Leitfähigkeit liegt bei 0.11 S·cm<sup>2</sup>/mol bzw. 3.9 S·cm<sup>2</sup>/mol. Bei 25 °C liegen die Werte bei 0.25 mS/cm bzw. bei 0.17 S·cm<sup>2</sup>/mol.



**Abbildung 16:** Auftragung der Leitfähigkeit  $\kappa$  und der molaren Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  von (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] gegen die Temperatur.

Hierbei wurde die Änderung der Dichte bei der Temperaturerhöhung vernachlässigt, da von zahlreichen ILs bekannt ist, dass eine Temperaturerhöhung im untersuchten Bereich lediglich eine Dichteänderung von  $\approx 5$  % bewirkt.<sup>[131-133]</sup>

Im Vergleich mit anderen (nicht-protischen) ionischen Flüssigkeiten sind diese Werte relativ niedrig. So besitzt EMImN(CN)<sub>2</sub> eine sehr hohe Leitfähigkeit von 28 mS/cm (4.7 S·cm<sup>2</sup>/mol)<sup>[134]</sup>, aber auch eine vergleichsweise schlecht elektrisch leitende IL wie BMImPF<sub>6</sub> zeigt noch eine Leitfähigkeit von 1.5 mS/cm (0.30 S·cm<sup>2</sup>/mol).<sup>[131]</sup> Es ist bekannt, dass mit zunehmender Größe eines Ions die Leitfähigkeit sinkt. So wird für Tetra-fluoroborat-basierte ILs eine Verringerung der Leitfähigkeit vom EMIm-Salz mit 16 mS/cm (2.39 S·cm<sup>2</sup>/mol) zum 1-Methyl-3-Octylimidazolium-Salz mit 0.58 mS/cm (0.15 S·cm<sup>2</sup>/mol) beobachtet.<sup>[131]</sup> Dieser Effekt korreliert mit der steigenden Viskosität der IL. Daher entspricht auch die geringe Leitfähigkeit von EMIm[Stfe] auf Grund der hohen Viskosität der Erwartung. Auffällig ist jedoch, dass im Vergleich zur berechneten molaren Leitfähigkeit von 0.05 S·cm<sup>2</sup>/mol bei Raumtemperatur bzw. 0.71 S·cm<sup>2</sup>/mol bei 80 °C (Kapitel 3.2.3) deutlich höhere Leitfähigkeiten beobachtet werden.

Besonders deutlich wird dies in der Auftragung nach Walden, bei der die molare Leitfähigkeit  $\Lambda_m$  logarithmisch gegen die reziproke Viskosität  $\eta^{-1}$  für verschiedene Temperaturen aufgetragen wird (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Auftragung nach Walden für EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]. Die Diagonale zeigt die "ideale KCl-Linie", die gepunkteten Linien zeigen den Verlauf bei einem angenommen Messfehler von 50 %.

Für ein ideales Verhalten ergibt sich eine Gerade mit der Steigung 1, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Diese Gerade wird als "KCl-Linie" bezeichnet, da KCl in wässriger Lösung annähernd ein derartiges Verhalten zeigt.<sup>[135]</sup> Die Darstellung gibt Aufschluss über die Ionizität einer Lösung bzw. Salzschmelze. So weist eine Gerade, die unterhalb der KCl-Linie liegt, daraufhin, dass die Ionen nicht vollständig separiert sind und die Leitfähigkeit somit unter dem zu erwartenden Wert liegt. Dies liegt daran, dass für die Stokes-Einstein-Gleichung (4) ein zu geringer Wert für den hydrodynamischen Radius  $R_0$  angenommen wird, da Ionenpaare einen größeren Radius besitzen als das einzelne Ion. Damit wird auch der Diffusionskoeffizient *D* überschätzt und somit gemäß der Nernst-Einstein-Gleichung (3) auch  $A_m$ . Außerdem ist ein Ionenpaar nach außen hin neutral und wandert daher nicht im elektrischen Feld und leistet keinen Beitrag zur Leitfähigkeit. Typischerweise liegen ionische Flüssigkeiten deshalb unterhalb der KCl-Linie, da sie eine starke Ionenpaarbildung zeigen, die zu einer geringeren Leitfähigkeit führt. Oberhalb der KCl-Linie liegen protische Medien, die neben der normalen Ionenbewegung auch noch eine Protonenbewegung nach dem Grotthuß-Mechanismus<sup>[136]</sup> zeigen, woraus eine erhöhte Leitfähigkeit resultiert.

Der Verlauf der Walden-Auftragung ist bemerkenswert, da EMIm[Stfe] auf Grund seiner relativ hohen Leitfähigkeit oberhalb der KCl-Linie liegt (Abbildung 17). Dieses Verhalten ist deutlich ausgeprägt, sodass auch unter dem Vorbehalt einer Messabweichung für die Leitfähigkeit und die Viskosität um den Faktor 2, die Daten für EMIm[Stfe] oberhalb der KCl-Linie liegen. Dies widerspricht der Erwartung für eine ionische Flüssigkeit<sup>[132,137]</sup> und deutet daraufhin, dass hier noch ein anderer Mechanismus für den Ladungstransport auftreten muss. Eine Protonenwanderung kommt mangels acider Protonen nicht in Betracht. Eine Möglichkeit wäre, dass die Probe Wasser enthielt, was für ILs ein häufig beobachtetes Problem ist.<sup>[50]</sup> Da jedoch die Synthesen unter Schlenkbedingungen durchgeführt wurden, ist eine Kontamination mit Wasser unwahrscheinlich, zumal die Proben sorgfältig im Vakuum getrocknet wurden. Außerdem ist von anderen ILs bekannt, dass auch ein sehr hoher Wassergehalt von 1 % lediglich eine Erhöhung der Leitfähigkeit um ca. 35 % bewirkt, der zusätzlich mit einer Verringerung der Viskosität einhergeht.<sup>[138]</sup>

Jedoch wurde von Holm *et al.* beschrieben, dass Eisen-Schwefel-Cluster auch in nichtprotischen Medien einen intermolekularen Thiolat-Austausch zeigen (Abbildung 18).<sup>[58]</sup> Dieser Austausch verläuft sehr schnell, sodass innerhalb von Minuten die fünf Cluster  $[Fe_4S_4(SR)_n(SR')_{4-n}]^{2-}$  (n = 0 - 4) in einem statistischen Verhältnis gebildet werden.



**Abbildung 18:** Postulierter Mechanismus des Thiolat-Austauschs, der zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führt.

Da dieser Austausch auch in nicht-protischen Lösungsmitteln erfolgt, wird dieser mit großer Wahrscheinlichkeit auch in einer ionischen Flüssigkeiten stattfinden. Für den hier auftretenden Fall, dass der Cluster selbst Teil einer ionischen Flüssigkeit ist, wird der Austausch noch begünstigt, da die intermolekularen Abstände im Vergleich zu einer verdünnten Lösung sehr gering sind. In der Kristallstruktur von Me<sub>4</sub>N[Stfe] wird eine Annäherung eines Thiolat-Schwefelatoms an das Eisenatom eines benachbarten Clusters bis zu einem Kernabstand von 6.5 Å beobachtet. Dadurch sollte die Dissoziation eines Thiolat-Liganden und anschließende Substitution eines Thiolat-Liganden an einem anderen Eisen-Zentrum leicht möglich sein (Abbildung 18).

Durch diesen Grotthuß-artigen Mechanismus wird die Leitfähigkeit von EMIm[Stfe] deutlich erhöht, da nur die kleineren Thiolate wandern müssen, was zu einem deutlich schnelleren Ladungstransport führt. Bislang wurde für nicht-protische ILs lediglich ein Fall für ein derartiges superionisches Verhalten beschrieben, bei dem dikationische Diphosphoniumchloride untersucht wurden.<sup>[139]</sup> Eine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten wurde dabei allerdings nicht gefunden.

Für eine Batterieanwendung ist die erhöhte Leitfähigkeit von EMIm[Stfe] ein großer Vorteil, da der ohmsche Widerstand der Zelle reduziert wird und dadurch Energieverluste minimiert werden.

# 3.3 Elektrochemische Charakterisierung

Die elektrochemischen Eigenschaften der Cluster wurden mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Hierbei war insbesondere auch das Verhalten in ionischen Flüssigkeiten von Interesse. In früheren Studien wurde von Holm *et al.*<sup>[57]</sup> gezeigt, dass Eisen-Schwefel-Cluster zweifach reduziert werden können. Der zweite Reduktionsschritt zeigt dabei jedoch insbesondere für aromatische Thiolate häufig einen irreversiblen Charakter. Für aliphatische Thiolate wurde die zweite Welle als reversibel<sup>\*</sup> beschrieben, ohne jedoch genauer auf dieses Ergebnis einzugehen.

Daher wurden die unterschiedlich substituierten Cluster detailliert untersucht, wobei das Hauptaugenmerk auf der Reversibilität der entsprechenden Redoxprozesse lag. Der Einfluss der jeweiligen Kationen kann dabei vernachlässigt werden, da diese im entsprechenden Potentialbereich keine Redoxprozesse aufweisen.<sup>[25]</sup>

Die in organischen Lösungsmitteln und in EMImNTf<sub>2</sub> erhaltenen Redoxpotentiale sind in Tabelle 11 angegeben und werden im Folgenden näher betrachtet.

|               |                           | [SMe]              | [SHex]             | [S <sup>t</sup> Bu]                | [Stfe]                                  |
|---------------|---------------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|---|
| Organisches   | E1/2'                     | -1.65 <sup>a</sup> | -1.55 <sup>b</sup> | -1.60 <sup><i>a</i>,<i>c</i></sup> | $-1.55^{b} / -1.38^{a}$                 |
| Lösungsmittel | <i>E</i> <sup>1/2</sup> " | -2.33 <sup>a</sup> | -2.34 <sup>b</sup> | -2.14 <sup><i>a</i>,<i>c</i></sup> | -2.23 <sup>b</sup> / -2.11 <sup>a</sup> |
| EMINITE       | E1/2                      | -1.29              | -1.33              | -1.43                              | -1.10                                   |
|               | <i>E</i> <sup>1/2</sup> " | -1.77              | -1.83              | -2.00                              | -1.61                                   |

**Tabelle 11:** Redoxpotentiale für die erste  $E_{\frac{1}{2}}$  bzw. zweite  $E_{\frac{1}{2}}$  Reduktion vs. Ferrocen/Ferrocenium (Fc<sup>0/+</sup>) [V] in organischen Lösungsmitteln und EMImNTf<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> in MeCN, <sup>b</sup> in THF, <sup>c</sup> Leitsalz: EMImNTf<sub>2</sub>

<sup>\*</sup> Wörtlich: "well-behaved". Das CV wurde nicht dargestellt.<sup>[57]</sup>



#### 3.3.1 Methanthiolato-Cluster

**Abbildung 19:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) des Methanthiolato-Clusters 1 mM in THF (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) (a) und 10 mM in EMImNTf<sub>2</sub> (d) und die jeweilige Randles-Ševčík-Auftragung für die erste (b,e) und zweite (c,f) Redoxwelle.

Für Methanthiolato-Cluster werden im Cyclovoltammogramm (Abbildung 19a) in MeCN (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) zwei Redoxwellen bei  $E_{\frac{1}{2}}$ ' = -1.65 V und  $E_{\frac{1}{2}}$ " = -2.33 V beobachtet. Diese Werte stimmen mit den bekannten Werten aus polarographischen Messungen in DMF für [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> von -1.67 V und -2.40 V gut überein.<sup>[57]</sup> Die Separation der Spitzenpotentiale  $\Delta E_{p}$ ' der ersten Welle liegt bei Vorschubgeschwindigkeiten  $\nu$  bis 100 mV/s bei 59 mV, und damit annähernd bei 57 mV, wie es für einen ideal-reversiblen Redoxvorgang zu erwarten wäre.<sup>[140]</sup> Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten steigt der Wert langsam an und erreicht 84 mV bei 800 mV/s. Für den zweiten Redoxprozess liegt die Separation bei 75-90 mV und damit oberhalb von 57 mV, ohne dass jedoch eine Abhängigkeit von  $\nu$  auftritt. Das Verhältnis von kathodischem zu anodischem Spitzenstrom  $i_{p,c}/i_{p,a}$  liegt für die erste Welle bei 1.0 für alle Vorschubgeschwindigkeiten nur ein Verhältnis von 0.8 erreicht und erst bei 400 mV/s ein Wert von 0.9, bei 800 mV/s liegt das Verhältnis bei 1.0. Bei der Auftragung von  $i_p$  vs.  $\nu^{\frac{1}{2}}$  nach Randles<sup>[141]</sup> und Ševčík<sup>[142]</sup> (Abbildung 19b,c) ergibt sich für die erste Welle ein linearer Zusammenhang, während

für die zweite Welle der Anstieg bei höheren Geschwindigkeiten abflacht. Daraus lässt sich zusammen mit den Werten für  $\Delta E_p$  ableiten, dass es sich in MeCN beim ersten Redoxprozess um eine quasireversible Reduktion handelt, während die zweite Welle einen elektrochemisch irreversiblen Charakter aufweist.

Der Methanthiolato-Cluster wurde auch in der ionischen Flüssigkeit EMImNTf<sub>2</sub> cyclovoltammetrisch untersucht (Abbildung 19d), wobei die Konzentration des Analyten verzehnfacht wurde, um ausreichend große Ströme zu generieren. Ursache für die ansonsten deutlich kleineren Ströme im Vergleich zu konventionellen organischen Elektrolyt-Lösungen ist die hohe Viskosität von ILs und die damit gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung<sup>[125]</sup> (4) resultierenden Diffusionskoeffizienten *D* in diesem Medium (s.o.).

$$D = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta R_0} \tag{4}$$

Daraus resultiert wiederum der Randles-Ševčík-Gleichung<sup>[141,142]</sup> (7) zufolge ein geringerer Strom.

$$i_p = 0.4463 \sqrt{\frac{n^3 F^3}{RT}} A D_0^{1/2} c_0^* \nu^{1/2}$$
<sup>(7)</sup>

Hierbei sind *F* und *R* die Naturkonstanten, *A* die Elektrodenfläche,  $D_0$  der Diffusionskoeffizient der oxidierten Spezies und  $c_0^*$  die Konzentration der oxidierten Spezies. Hieraus ergibt sich, dass eine 100-fach höhere Viskosität (EMImNTf<sub>2</sub>: 34 mPa·s<sup>[93]</sup>; MeCN: 0.37 mPa·s<sup>[104]</sup>) zu einer Verringerung des Spitzenstroms auf ein Zehntel führt.

Die aus dem Cyclovoltammogramm erhaltenen Werte für die Redoxpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}$  und  $E_{\frac{1}{2}}$  sind deutlich zu positiveren Potentialen von -1.29 V und -1.77 V verschoben. Diese Verschiebung von 360 mV bzw. 560 mV könnte auf die geringere Polarität der ionischen Flüssigkeit zurückzuführen sein. So weist EMImNTf<sub>2</sub> eine relative Permittivität von  $\varepsilon = 12^{[143]}$  auf, die deutlich geringere ist als von Acetonitril mit  $\varepsilon = 37.^{[104]}$  Gemäß dem Born-Modell ist die Solvatationsenergie abhängig von der Permittivität des Lösungsmittels und der Ladung des Moleküls,<sup>[144]</sup> woraus sich ergibt, dass auch die für einen Elektronentransfer benötigte Energie abhängig von  $\varepsilon$  ist. Dieses Verhalten wird von der

Marcus-Theorie genauer beschrieben,<sup>[145]</sup> und lässt sich an zahlreichen Beispielen beobachten.<sup>[146–149]</sup> Die äußere Reorganisationsenergie der Lösungsmittelhülle  $\lambda_0$  kann dabei nach Gleichung (8) berechnet werden:

$$\lambda_{\rm o} = \frac{N_A e^2}{32\pi\varepsilon_0} \left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{2d}\right) \left(\frac{1}{\varepsilon_{\rm op}} - \frac{1}{\varepsilon_{\rm s}}\right) \tag{8}$$

Hier sind  $N_{A}$ , *e* und  $\varepsilon_0$  die bekannten Naturkonstanten,  $r_0$  der Radius der oxidierten Spezies, d der Abstand des Moleküls zur Elektrode und  $\varepsilon_{op}$  und  $\varepsilon_{s}$  sind die optische und die statische Permittivität des Lösungsmittels. Der Elektrodenabstand wird typischerweise als unendlich gesetzt, sodass dieser Term entfällt. Für einen anhand der Kristallstruktur abgeschätzten Radius von 6.9 Å für [SMe] ergibt sich in MeCN  $\lambda_0$  = 3.2 kcal/mol und in EMImNTf<sub>2</sub>  $\lambda_0$  = 2.5 kcal/mol. Damit würde die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungsmitteln lediglich 31 mV betragen. Unter der Berücksichtigung, dass für Ferrocen der gleiche Effekt auftritt, steigt die Differenz auf 109 mV. Weiterhin muss berücksichtigt werden, dass der hydrodynamische Radius R<sub>0</sub>, der sich anhand der CV-Messungen berechnen lässt (Kapitel 3.3.5), deutlich größer ist als der kristallographisch ermittelte Radius *r*<sup>0</sup> (Kapitel 3.1.1). Unter Berücksichtigung dieses Effekts steigt die Differenz der Reorganisationsenergien  $\Delta \lambda_0$  auf 87 mV für [SMe] und in Kombination mit der Verschiebung für Ferrocen auf 165 mV. Ursache hierfür ist, dass R<sub>0</sub> in EMImNTf<sub>2</sub> mit 25 Å im Vergleich zu 8.2 Å in MeCN sehr groß ist. Durch diese bereits vorhandene stabile Solvathülle ist eine kleinere Reorganisation erforderlich. Jedoch kann dadurch immer noch nicht die komplette Verschiebung von bis zu 500 mV in einer ionischen Flüssigkeit erklärt werden. Es ist jedoch bekannt, dass in ILs durch die Bildung von Ionenpaaren (wie auch der größere hydrodynamische Radius zeigt)<sup>[126]</sup> auch ein partieller Ladungstransfer erfolgen kann.<sup>[150]</sup> Durch diese Verringerung der Ladung am Cluster wird eine Reduktion erleichtert. Auch für Ferrocen, eigentlich als interne Referenz gedacht, wird in unterschiedlichen ILs eine Verschiebung des Redoxpotentials von bis zu 100 mV beobachtet.<sup>[147,151,152]</sup> Generell ist die Anwendbarkeit der Marcus-Theorie für ILs nicht unumstritten, da bislang nicht alle Beobachtungen befriedigend erklärt werden können.[153-157]

Auch für  $\Delta E_p$  ergeben sich in EMImNTf<sub>2</sub> auffällige Werte von 50-56 mV. Diese geringe Separation ist ungewöhnlich, da für einen ideal-reversiblen Ein-Elektronentransfer

 $\Delta E_{\rm p} = 57 \text{ mV}$  beträgt.<sup>[140]</sup> Lediglich für die Übertragung einer größeren Zahl *n* Elektronen tritt eine kleinere Separation gemäß  $\Delta E_{\rm p} = 57/\text{n} \text{ mV}$  auf.<sup>[140]</sup> Eine Mehr-Elektronenübertragung ist jedoch für Eisen-Schwefel-Cluster nicht bekannt,<sup>[57]</sup> und eine Änderung durch Variation des Lösungsmittels unwahrscheinlich, weshalb hier eine andere Ursache vorliegen muss. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte jedoch bisher nicht gefunden werden und ist auch in der Literatur bislang nicht beschrieben worden.

Für die zweite Redoxwelle wird für Vorschubgeschwindigkeiten bis 100 mV/s der gleiche Effekt beobachtet, bei höheren Geschwindigkeiten steigt  $\Delta E_p$  jedoch auf 60 mV bei 200 mV/s und bei 800 mV/s auf 74 mV. Das Verhältnis  $i_{p,c}/i_{p,a}$  liegt für die erste Welle zwischen 0.93 und 0.74 für geringe bzw. hohe Geschwindigkeiten. Für den zweiten Prozess ist das Verhalten entgegengesetzt und bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten von 6 mV/s liegt das Verhältnis bei 0.55 und steigt dann auf 0.97 bei 800 mV/s. Dabei ergibt sich zwar ein linearer Zusammenhang für beide Wellen bei der Auftragung von ip vs. v<sup>1/2</sup> (Abbildung 19e,f), aber die große Abweichung des Verhältnisses der Spitzenströme von 1.0 für den zweiten Redoxvorgang weist darauf hin, dass der gebildete [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>-Cluster eine Folgereaktion zeigt, also ein EEC-Mechanismus auftritt. Dafür spricht, dass bei geringeren Geschwindigkeiten, das heißt einer größeren Zeitskala, der kathodische Spitzenstrom kleiner wird, da die Folgereaktion bereits weiter fortgeschritten ist und somit weniger [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> für den Reoxidationsvorgang zur Verfügung steht. Damit würde ein EEC-Mechanismus auftreten und damit wahrscheinlich eine Zersetzung des Clusters. Die Abweichung wäre jedoch auch dadurch zu erklären, dass lediglich eine elektrochemische Irreversibilität vorliegt, d.h. die heterogene Elektronentransfer-Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  klein ist und somit die Reduktion zum Tetraanion vergleichsweise langsam.

Auf Grund dieses nicht idealen Verhaltens ist der Methanthiolato-Cluster für die Anwendung in Energiespeichern eher ungeeignet, da hier eine hohe Reversibilität vorausgesetzt wird, ebenso wie ein schneller Elektronentransfer, um eine hohe Überspannung zu vermeiden.



#### 3.3.2 Hexanthiolato-Cluster

**Abbildung 20:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) des Hexanthiolato-Clusters 1 mM in THF (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>, Potentialbereich: schwarz: -1.1 V bis -2.4 V, rot 1.2 V bis 1.8 V) (a) und 10 mM in EMImNTf<sub>2</sub> (d) sowie die jeweilige Randles-Ševčík-Auftragung für die erste (b,e) und zweite (c,f) Redoxwelle.

Der Hexanthiolato-Cluster wurde cyclovoltammetrisch in THF ( $0.1 \text{ M TBAPF}_6$ ) untersucht, da (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>] in MeCN praktisch unlöslich ist. Auch hier treten zwei Redoxwellen mit den Potentialen  $E_{12}$ ' = -1.55 V und  $E_{12}$ " = -2.34 V auf (Abbildung 20a). Im Vergleich mit dem Methanthiolato-Cluster ist  $E_{12}$ ' um +100 mV verschoben, während  $E_{12}$ " nahezu identisch ist. Diese Verschiebung könnte bedeuten, dass [SHex] elektronenärmer ist, allerdings sind die Methyl- und Hexyl-Gruppe ähnlich stark elektronenschiebendend.<sup>[158]</sup> Deshalb ist dieser Unterschied eher auf die unterschiedliche Permittivität von THF und MeCN zurückzuführen. Im CV lässt sich außerdem erkennen, dass sich direkt an die zweite Redoxwelle ein weiterer großer kathodischer Stromfluss anschließt und diese teilweise überlagert. Eine Ursache für die Abweichung des Verhaltens vom Methanthiolat-Cluster, bei dem dieser Stromfluss nicht beobachtet wird, lässt sich nicht ohne weiteres angeben, da beide Cluster elektronisch sehr ähnlich sind. Ebenfalls auffällig ist, dass bei der Reoxidation eine kleine zusätzliche Welle bei ca. -1.6 V auftritt. Diese zeigt im darauffolgenden Zyklus jedoch keine Reduktionswelle. Wahrscheinlich ist, dass bei dem zusätzlich auftretenden Reduktionsstrom eine Spezies gebildet wird, die eine Folgereaktion aufweist. Das Produkt dieser Reaktion besitzt ein Oxidationspotential bei -1.3 V, wobei nach dem Elektronentransfer anscheinend eine weitere Folgereaktion auftritt. Es liegt folglich ein komplexer EECEC-Mechanismus vor, der auf einen Zersetzungsprozess hinweist. Wird nur die erste Redoxwelle gemessen, tritt diese zusätzliche Welle nicht auf (Abbildung 20a, in rot). Da sich beim Messen mehrerer Zyklen keine Veränderung der Spitzenströme einstellt, lässt sich nicht sicher sagen, ob es sich um eine Reaktion von [SHex] handelt, da sonst ein Absinken des Stroms auf Grund der Verringerung der Konzentration in der Diffusionsschicht zu erwarten wäre. Eine weitere Möglichkeit wäre eine Reduktion des Kations, welches im Falle des abgebildeten Cyclovoltammogramms das EMIm-Kation ist. Allerdings wurde in anderen Messungen mit EMIm-Salzen ( $E_{Red}$ (EMIm) = -2.5 V<sup>[159]</sup>) dieses Verhalten nicht beobachtet, außerdem trat auch bei Verwendung des TMA-Salzes eine Überlagerung der zweiten Redoxwelle auf.

Für  $\Delta E_p'$  werden Werte zwischen 65 mV bei kleinen v (6 mV/s) und 184 mV bei höheren v (800 mV/s) beobachtet. Für die zweite Welle wird bereits bei Vorschubgeschwindigkeiten von 13 mV/s eine Separation  $\Delta E_p$ " von 150 mV erhalten, welche mit größerem vweiter wächst und bei 800 mV/s auf 289 mV ansteigt. Das Verhältnis der Spitzenströme ergibt für die erste Welle bei allen Vorschubgeschwindigkeiten 1.0, während es für die zweite Welle lediglich zwischen 0.5 und 0.7 liegt. Auch für die Auftragung von  $i_p$  vs.  $v^{\frac{1}{2}}$ (Abbildung 20b,c) ist lediglich für den ersten Redoxprozess ein linearer Zusammenhang gegeben, während für den zweiten Redoxprozess ein eher logarithmischer Anstieg von  $i_{p,c}$ " und  $i_{p,a}$ " zu beobachten ist. Aus diesen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass der erste Redoxvorgang quasireversibel ist, während die zweite Reduktion zum tetraanionischen Hexanthiolato-Cluster in THF irreversibel ist und eine Zersetzung stattfindet.

In EMImNTf<sub>2</sub> in 10 mM Lösung werden die Redoxreaktionen bei -1.33 V und -1.83 V beobachtet und damit bei ca. 0.2 V bzw. 0.5 V positiveren Potentialen als in THF (Abbildung 20d). Dieser Effekt lässt sich analog zum Methanthiolato-Cluster mit der ionischen Struktur des Lösungsmittels erklären. Für die erste Welle ist die Verschiebung durch den Wechsel des Lösungsmittels um 140 mV schwächer ausgeprägt. Dies führt dazu, dass die beiden Potentiale mit -1.29 V und -1.33 V für [SMe] und [SHex] in
EMImNTf<sub>2</sub> annähernd identisch sind. Auch  $E_{\frac{1}{2}}$  ist für beide Cluster mit ca. -1.8 V sehr ähnlich. Für  $\Delta E_p$  ebenso wie für  $\Delta E_p$  werden für geringe Vorschubgeschwindigkeiten bis 100 mV/s Werte unterhalb von 60 mV gemessen, welche bei höheren v von 800 mV/s auf 74 mV bzw. 97 mV für die erste und die zweite Welle ansteigen. Auch hier lässt sich eine Parallele zum Verhalten von [SMe] in EMImNTf<sub>2</sub> erkennen, wo ebenfalls deutlich kleinere  $\Delta E_p$  als im organischen Lösungsmittel beobachtet wurden, teils sogar unterhalb der idealen Separation von 57 mV.<sup>[140]</sup> Abweichend davon ist jedoch, dass auch für die erste Welle bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten ein deutlicher Anstieg von  $\Delta E_p$  beobachtet wird. Dieses quasireversible Verhalten deutet auf eine kleinere Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  für die Elektronenübertragung hin. Aufgrund der nahezu identischen elektronischen Struktur der beiden Cluster, besteht der wesentliche Unterschied in den relativ langen Hexyl-Ketten. Durch diesen erhöhten sterischen Anspruch wird eine Annäherung des redoxaktiven [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kerns an die Elektrodenoberfläche erschwert. Daraus würde gemäß der Marcus-Hush-Chidsey-Theorie<sup>[145][160]</sup> ein kleineres  $k_0$  resultieren. Für das Verhältnis  $i_{p,c}$  ( $i_{p,a}$  ergibt sich für beide Redoxprozesse ein Wert von annähernd 1.0, was auf einen deutlich höheren Grad der Stabilität des Tetraanions in EMImNTf<sub>2</sub> im Vergleich zu THF hindeutet. Ursache könnten hier die deutlich weniger negativen Potentiale sein, die für die Reduktion notwendig sind, da damit die Reaktivität der gebildeten Produkte sinkt und damit eine Folgereaktion, die zu einer Zersetzung des Clusters führt, unwahrscheinlicher wird. Auch im Vergleich zum [SMe]-Cluster ist eine deutliche Annäherung an einen ideal-reversiblen Redoxprozess zu erkennen. Dies lässt sich auf die bereits angesprochene sterische Abschirmung durch die Hexylgruppen erklären, da diese einen Angriff des Lösungsmittels am reduzierten und damit stark nukleophilen Cluster verhindern. Die Reversibilität wird weiterhin durch den linearen Anstieg von  $i_p$  mit  $v^{\frac{1}{2}}$  bestätigt (Abbildung 20e,f). Schlussfolgernd kann festgestellt werden, dass [SHex] aufgrund der Befunde in organischen Lösungsmitteln durch das irreversible Verhalten nicht für die Verwendung als Energiespeicher geeignet scheint. Als Lösung in ionischer Flüssigkeit hingegen zeigt [SHex] ein quasireversibles bis reversibles Verhalten und ist somit ein potentieller Kandidat für die Anwendung in einer RFB.



## 3.3.3 tert-Butanthiolato-Cluster

**Abbildung 21:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) des *tert*-Butanthiolato-Clusters 1 mM in THF (0.1 M EMImNTf<sub>2</sub>) (a) und 10 mM in EMImNTf<sub>2</sub> (d) und die jeweilige Randles-Ševčík-Auftragung für die erste (b,e) und zweite (c,f) Redoxwelle.

Das Cyclovoltammogramm des *tert*-Butanthiolato-Cluster wurde in MeCN gemessen, wobei sich TBAPF<sub>6</sub> als Leitsalz für ungeeignet erwiesen hat, da sich unlösliches (Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>*i*</sup>Bu)<sub>4</sub>] bildet. Da dasselbe Problem auch in THF und DMSO auftritt, wurde als Leitsalz EMImNTf<sub>2</sub> in 0.1 M Konzentration verwendet. Aus dem erhaltenen CV können die beiden Redoxpotentiale  $E_{\frac{1}{2}}$ ' und  $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ " mit -1.60 V und -2.14 V bestimmt werden (Abbildung 21a). Der erste Redoxprozess befindet sich damit im gleichen Bereich wie für [SMe] und [SHex]. Die zweite Welle liegt dagegen bei einem ca. 0.2 V positiveren Potential, wodurch auch der Abstand zwischen beiden Wellen statt zwischen 0.7-0.8 V lediglich bei ca. 0.5 V liegt. Eigentlich wäre zu erwarten, dass durch den stärker elektronenschiebenden Effekt der vier *tert*-Butyl-Gruppen die Reduktion erschwert wird und somit stärker negative Potentiale auftreten. Diese Verschiebung zu negativeren Potentialen konnte auch bereits in früheren polarografischen Messungen beobachtet werden.<sup>[57]</sup> Die Abweichung von diesem Verhalten dürfte hier wieder auf einen Lösungsmitteleffekt zurückzuführen sein, da die Verwendung eines anderen Leitsalzes auch in einer anderen Permittivität der Lösung resultiert.<sup>[161]</sup> Die Analyse der Spitzenpotentiale ergibt für  $\Delta E_p$ , Werte von 60-65 mV und für  $\Delta E_p$ , Werte im Bereich von 60-70 mV, wobei es sich um Schwankungen unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit handelt. Das Verhältnis von anodischem zu kathodischem Spitzenstrom beträgt für beide Redoxwellen annähernd 1.0 unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit v. Des Weiteren ist auch der Anstieg bzw. Abfall von  $i_p$  linear mit  $v^{\frac{1}{2}}$  für beide anodischen bzw. kathodischen Spitzenströme (Abbildung 21b,c). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass beide Redoxprozesse reversibel sind. Neben den beiden Hauptwellen ist noch eine schwache Welle bei ca. -1.4 V zu beobachten, welche nur bei Messungen mit Potentialen negativer als -2.0 V auftritt und daher wahrscheinlich auf ein Zersetzungsprodukt der Elektrolytlösung zurückzuführen ist (Abbildung 21a).

Für [S<sup>t</sup>Bu] wurde ebenfalls ein CV in EMImNTf<sub>2</sub> in 10 mM Lösung aufgenommen (Abbildung 21d). Daraus ergeben sich die beiden Redoxpotentiale bei -1.43 V und bei -2.00 V. Im Vergleich mit den Werten in THF-Lösung tritt eine Verschiebung von ca. 0.1-0.2 V zu positiverem Potential auf. Diese Verschiebung ist deutlich geringer als für [SMe] und [SHex], was jedoch darauf zurückzuführen ist, dass die Potentiale für [S<sup>t</sup>Bu] in THF durch die Verwendung von EMImNTf<sub>2</sub> als Leitsalz bereits positiv verschoben waren. Im Vergleich mit den absoluten Potentialen von [SMe] und [SHex] liegen die beiden Redoxwellen von [S<sup>t</sup>Bu] bei um ca. 0.1 V bzw. 0.2 V negativeren Potentialen für die erste bzw. zweite Welle. Da hier für alle drei Cluster ein identisches Lösungsmittel verwendet werden konnte, sind die Werte in EMImNTf<sub>2</sub> besser vergleichbar. Dabei bestätigt sich auch die Erwartung, dass für [S<sup>t</sup>Bu] negativere Potentiale auftreten.

Bei der Betrachtung von  $\Delta E_p$ ' ergeben sich Werte von 50-59 mV, die mit wachsender Vorschubgeschwindigkeit ansteigen. Der Wert für einen idealen reversiblen Elektronentransfer von 57 mV wird allerdings erst bei 800 mV/s überschritten. Im Bereich von 6-400 mV/s liegt  $\Delta E_p$ ' stets unterhalb von 57 mV. Für  $\Delta E_p$ " ergeben sich bei Vorschubgeschwindigkeiten bis zu 100 mV/s Werte von 51-57 mV. Bei höheren  $\nu$  von 200-800 mV/s steigt  $\Delta E_p$ " auf 66-73 mV. Die geringe Separation der Spitzenpotentiale deckt sich mit den Ergebnissen für [SMe] und [SHex]. Für das Verhältnis der Spitzenströme ergeben sich für beide Redoxwellen Werte von ca. 1.0. Die Randles-Ševčík-Auftragung (Abbildung 21e,f) ergibt einen linearen Anstieg von  $i_p$  vs.  $\nu^{\frac{1}{2}}$  für beide anodischen und kathodischen Spitzenströme. Zusammenfassend lässt sich aus diesen Resultaten ableiten, dass [S<sup>t</sup>Bu] zwei reversible Redoxwellen aufweist, sowohl in einem organischen Lösungsmittel als auch in einer ionischen Flüssigkeit, was bisher nicht im Detail untersucht wurde.<sup>[57]</sup> Damit wäre der *tert*-Butanthiolato-Cluster in Kombination mit den stark negativen Redoxpotentialen ein interessanter Kandidat für eine Anwendung als Energiespeicher.



## 3.3.4 Trifluoroethanthiolato-Cluster

**Abbildung 22:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) des Trifluoroethanthiolato-Clusters 1 mM in THF (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) (a) und 1 mM in MeCN (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) (c) und die jeweilige Randles-Ševčík-Auftragung für die erste (b,e) und zweite (c,f) Redoxwelle.

Für den Trifluoroethanthiolato-Cluster liegen die beiden Redoxwellen in THF-Lösung im Vergleich zu den anderen Clustern bei positiveren Potentialen von -1.55 V und -2.23 V (Abbildung 22a). Dies ist auf die elektronenziehende Wirkung der Trifluoroethyl-Gruppe zurückzuführen, die die Elektronendichte im [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Kern reduziert und dadurch die Reduktion erleichtert. Die Werte liegen damit im Bereich des Phenylthiolato-Clusters (-1.42 V, -2.13 V).<sup>[57]</sup> Hier lässt sich eine Korrelation mit den p*K*<sub>a</sub>-Werten der Thiole erkennen, die 6.61 für PhSH<sup>[162]</sup> und 7.30 für CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH<sup>[81]</sup> betragen und somit deutlich unterhalb derer von Alkylthiolen (p*K*<sub>a</sub> ≈ 10-11)<sup>[78][80]</sup> liegen. Der Abstand zwischen beiden Redoxwellen beträgt auch für den [Stfe]--Cluster ca. 0.7 V. In Acetonitril liegen die Redoxpotentiale etwas weniger negativ bei -1.38 V und -2.11 V, weisen jedoch den gleichen Abstand auf. Der Abstand der kathodischen und anodischen Spitzenpotentiale  $\Delta E_p$  liegt in THF bei beiden Wellen oberhalb von 57 mV. Für den ersten Redoxprozess liegt der Abstand bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 6 mV/s bei 72 mV, bei 100 mV/s bereits bei 97 mV und bei 800 mV/s bei 267 mV. Für die zweite Welle ergibt sich ein ähnliches Verhalten mit Werten von jeweils 87 mV, 160 mV und 216 mV. In MeCN tritt keine derartige Abhängigkeit der Separation von der Vorschubgeschwindigkeit auf und nahezu alle Werte liegen zwischen 60 mV und 100 mV. Jedoch gilt in MeCN für das Verhältnis von kathodischen zu anodischem Spitzenstrom nur für die erste Welle  $i_{p,c}/i_{p,a} = 1$ . Für die zweite Redoxwelle werden nur Werte von ca. 0.7-0.8 erreicht. In THF wird auch für die zweite Welle ein Wert von >0.9 erreicht. Die Randles-Ševčík-Auftragung (Abbildung 22b,c,e,f) der Spitzenströme gegen die Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit ergibt für beide Redoxprozesse in THF und MeCN einen linearen Verlauf. Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass in den beiden untersuchten Lösungsmitteln für [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> zwei quasireversible Reduktionen auftreten.



**Abbildung 23:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) des Trifluoroethanthiolato-Clusters (10 mM) in EMImNTf<sub>2</sub> (a) sowie die Randles-Ševčík-Auftragung für die erste (b) und zweite (c) Redoxwelle.

Auch der [Stfe]-Cluster wurde in einer ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel untersucht. In EMImNTf<sub>2</sub> treten dabei zwei Redoxwellen bei -1.10 V und -1.61 V auf (Abbildung 23a). Die Potentiale liegen damit 0.3-0.4 V bzw. 0.5-0.6 V für die erste bzw. zweite Welle positiver als die Potentiale, die in THF und MeCN gemessen wurden. Außerdem sind sie 0.2-0.3 V für  $E_{\frac{1}{2}}$  und 0.2-0.4 V für  $E_{\frac{1}{2}}$  positiver als die Werte der ande-

ren Alkylthiolato-Cluster. Für den ersten Redoxprozess liegt die Separation der Spitzenpotentiale  $\Delta E_p$ ' im Bereich von 56-66 mV, wobei keine Abhängigkeit von der Vorschubgeschwindigkeit beobachtet wurde, analog zu den [SMe]-, [SHex]- und [S<sup>t</sup>Bu]-Clustern. Für  $\Delta E_p$ " wird hingegen eine Abhängigkeit von  $\nu$  festgestellt, wobei der Wert von 49 mV bei 6 mV/s auf 67 mV bei 800 mV/s ansteigt. Hier tritt auch wieder der Effekt auf, dass der Idealwert von 57 mV unterschritten wird. Für die erste Redoxwelle wird für  $i_{p,c}/i_{p,a}$ bei allen Vorschubgeschwindigkeiten ein Verhältnis von 0.8-0.9 beobachtet, während die zweite Welle für  $i_{p,c}$  *'* $/i_{p,a}$  einen Wert von ca. 1.0 erreicht. Damit tritt hier eine Umkehr im Vergleich zum Verhalten in organischen Lösungsmitteln auf, wo für den ersten Redoxprozess das Verhältnis 1.0 erreicht wird und für den zweiten Redoxprozess das Verhältnis unterhalb von 1.0 liegt. Nach Randles-Ševčík-Auftragung (Abbildung 23b,c) ergibt sich sowohl für die erste als auch die zweite Welle ein linearer Verlauf für die Abhängigkeit des Spitzenstroms von der Wurzel der Vorschubgeschwindigkeit. Damit spricht lediglich die Abweichung von  $i_{p,c}'/i_{p,a}'$  von 1.0 gegen zwei ideal reversible Reduktionen, weshalb von einem quasireversiblen Prozess ausgegangen werden kann. Damit ist auch [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>2</sup>- für einen Einsatz als Energiespeicher sehr gut geeignet.

# 3.3.5 Diffusionskoeffizienten

Die Randles-Ševčík-Auftragung ermöglicht es, den Diffusionskoeffizienten *D* der redoxaktiven Substanz aus dem Anstieg des Stroms *i* gegen  $v^{1/2}$  im entsprechenden Medium zu berechnen. Für die einzelnen Eisen-Schwefel-Cluster ergeben sich dabei in organischen Lösungsmitteln Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10<sup>-7</sup>-10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s (Tabelle 12).

|           | <b>[SMe]</b> <i>a</i> | [SHex] <sup>b</sup> | <b>[S<sup>t</sup>Bu]</b> b,c | [Stfe] b/a  |   |  |
|-----------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-------------|---|--|
| R'        | 7.22                  | 0.46                | 5.10                         | 2.73 / 7.02 |   |  |
| 0'        | 7.69                  | 0.55                | 6.38                         | 2.55 / 7.72 |   |  |
| <b>R"</b> | 4.88                  | 0.24                | 4.90                         | 2.32 / 3.48 |   |  |
| 0"        | 3.51                  | 0.06                | 4.96                         | 1.53 / 2.20 |   |  |
|           |                       |                     |                              |             | Î |  |

**Tabelle 12:** Diffusionskoeffizienten D [10<sup>6</sup> cm<sup>2</sup>/s] der jeweiligen Cluster in organischen Lösungsmitteln, ermittelt aus der Randles-Ševčík-Auftragung für die Spitzenströme der ersten (R') und zweiten (R") Reduktion bzw. der zugehörigen Oxidation (O', O").

<sup>a</sup> in MeCN, <sup>b</sup> in THF, <sup>c</sup> Leitsalz: EMImNTf<sub>2</sub>

Die Diffusionskoeffizienten liegen im erwarteten Bereich. So wird z.B. für Ferrocen in MeCN ein Diffusionskoeffizient D von  $22 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s beobachtet,<sup>[163]</sup> der aufgrund der geringeren Größe des Moleküls gemäß der Stokes-Einstein-Gl. (4) größer ist als die Diffusionskoeffizienten der Cluster. Auch für die unterschiedlich substituierten Cluster ist diese Größenabhängigkeit zu erkennen. So sind die Diffusionskoeffizienten für [SMe] am größten und für [SHex] am kleinsten. Durch die Verwendung verschiedener Lösungsmittel ist die Vergleichbarkeit auf Grund der unterschiedlichen Viskosität zwar eingeschränkt, aber die grundsätzliche Tendenz bleibt erkennbar.

Theoretisch sollten die Werte für die erste Oxidationswelle O' und die zweite Reduktionswelle R" identisch sein, da in beiden Fällen [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup> beteiligt ist. Jedoch ist nach der ersten Redox-Welle die Grundlinie nicht ausreichend gut bestimmbar, sodass für die zweite Reduktion R" zu niedrige Werte ermittelt werden.

Mit dem ermittelten Diffusionskoeffizienten lässt sich nach Gl. (4) auch der hydrodynamische Radius  $R_0$  des Clusters berechnen. Für [Stfe] ergibt sich in MeCN dabei ein Radius  $R_0$  von 8.4 Å. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem aus der Kristallstruktur (Kapitel 3.1.2) ermittelten Wert von 8.5 Å. Für die THF-Lösung ergibt sich hingegen ein Radius von 17.4 Å. Der größere Wert kann durch die Ausbildung einer größeren Solvathülle um den Cluster aufgrund der geringeren Polarität von THF erklärt werden. Die Genauigkeit der Methode ist jedoch generell kritisch zu betrachten, da für die Berechnung lediglich die Viskosität des Lösungsmittels herangezogen wird und nicht die Viskosität der Leitsalzlösung, welche deutlich oberhalb der des reinen Lösungsmittels liegt.<sup>[164,165]</sup> So ergibt sich zwar für [SMe] ein R<sub>0</sub> von 8.2 Å und für [S<sup>t</sup>Bu] von 9.3 Å, was in Übereinstimmung mit den Werten aus den Kristallstrukturen von 6.9 Å bzw. 8.1 Å steht. Für [SHex] hingegen ergibt sich ein Radius von 103 Å, der jenseits eines realistischen Wertes liegt. Zwar konnte von einem [SHex]-Cluster keine Kristallstruktur erhalten werden, jedoch lässt sich der Radius auf ca. 13 Å abschätzen.\* Die Struktur des Clusters ähnelt mit dem negativ geladenen [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Zentrum und den langen unpolaren Hexyl-Ketten Tensiden, die in Lösung Aggregate und Mizellen bilden können. Daher ist

R([SHex]) wurde ausgehend von den Strukturdaten von [Stfe] (Radius bis zu C<sub>β</sub>: 6.2 Å) und der Größe einer sich anschließenden Butylgruppe (6.8 Å) ermittelt. Der so erhaltene Radius ist der maximal mögliche, für andere Konformere mit abgewinkelten Ketten ergeben sich entsprechend kleinere Radien.

es wahrscheinlich, dass auch [SHex]-Cluster aggregieren und dadurch die Diffusionsrate absinkt. Für redoxaktive Substanzen in mizellarer Lösung wird genau dieses Verhalten beobachtet.<sup>[166]</sup>

Für die Diffusionskoeffizienten in EMImNTf<sub>2</sub> (Tabelle 13) werden deutlich geringere Diffusionskoeffizienten im Bereich von 10<sup>-8</sup>-10<sup>-9</sup> cm<sup>2</sup>/s erhalten. Dieser Unterschied von zwei Größenordnungen ist auf die höhere Viskosität des Lösungsmittels (EMImNTf<sub>2</sub>: 34 mPa·s<sup>[93]</sup>; MeCN: 0.37 mPa·s<sup>[104]</sup>) zurückzuführen. Auch hier lässt sich wieder der Trend für die Größe der Cluster erkennen: [SMe] < [S<sup>t</sup>Bu]  $\approx$  [Stfe] < [SHex]. Da hier für alle Cluster das gleiche Lösungsmittel EMImNTf<sub>2</sub> verwendet wurde, ist die Vergleichbarkeit besser gegeben als für die unterschiedlichen organischen Lösungsmittel.

**Tabelle 13:** Diffusionskoeffizienten D [10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>/s] der jeweiligen Cluster in EMImNTf<sub>2</sub>, ermittelt aus der Randles-Ševčík-Auftragung für die Spitzenströme der ersten (R') und zweiten (R") Reduktion bzw. der zugehörigen Oxidation (0', 0").

|    | SMe  | SHex | S <sup>t</sup> Bu | Stfe |
|----|------|------|-------------------|------|
| Rʻ | 2.53 | 0.20 | 1.78              | 1.84 |
| 0' | 1.35 | 0.20 | 2.10              | 1.04 |
| R" | 2.13 | 0.29 | 1.20              | 0.98 |
| 0" | 2.08 | 0.25 | 1.09              | 1.28 |

Für Ferrocen ist ein Diffusionskoeffizient von  $53.4 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s in EMImNTf<sub>2</sub> bekannt.<sup>[167]</sup> Die Differenz gegenüber den Clustern kann hier wieder auf die Größe des Moleküls zurückgeführt werden, wobei dieser Unterschied im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln deutlich größer ausfällt. Daher tritt hier vermutlich noch ein weiterer Effekt auf. Dies lässt sich auch leicht anhand des berechneten hydrodynamischen Radius  $R_0$  von [Stfe] erkennen, für den nach Gl. (4) ein Wert von 35 Å erhalten wird. Auch die Radien der anderen Cluster werden entsprechend zu hohe Werte erhalten. So ergeben sich für die [SMe]-, [S<sup>4</sup>Bu]- und [SHex]-Cluster Radien von 25, 36 und 321 Å. Dieses Ergebnis ist auf die Bildung von Ionenpaaren bzw. Ionenkäfigen zurückzuführen,<sup>[126]</sup> das heißt eine Assoziation eines Kation-Anion-Paares, bzw. die Bildung einer stabilen Ionen-Hülle um das entsprechend entgegengesetzt geladene Ion. Dadurch bilden sich größere supramolekulare Einheiten mit einer verminderten Diffusionsgeschwindigkeit. Für die [SHex]-Cluster kann zusätzliche auch hier die Bildung von mizellaren Strukturen vermutet werden. Diese Effekte führen dazu, dass in ionischen Flüssigkeiten die Stokes-Einstein-Gleichung (4) nur eingeschränkte Gültigkeit hat.<sup>[127]</sup> Außerdem muss berücksichtigt werden, dass mit höherer Ladung der untersuchten Spezies die Diffusionskoeffizienten weiter absinken, da die ausgebildete ionische Solvathülle aufgrund der höheren Coulomb-Anziehung noch stärker ausgeprägt ist.<sup>[168,169]</sup> Da der Cluster dianionisch ist, sinkt *D* stärker ab, als es beispielsweise für die Selbstdiffusionskoeffizienten der ionischen Flüssigkeiten mit monoanionischen Komponenten der Fall ist. Für das neutrale Ferrocen ist dieser Effekt daher nicht zu beobachten und es werden Diffusionskoeffizienten erhalten, die der Molekülgröße entsprechen.

Diese Bildung von großen Aggregaten in EMImNTf<sub>2</sub> bedeutet auch für EMIm[Stfe], dass nicht das Cluster-Anion frei diffundiert, wie bei der Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_s$  angenommen wurde (Kapitel 3.2.3). Ausgehend von einer ähnlichen Größe wie sie in EMImNTf<sub>2</sub> mit 35 Å erhalten wurde, sinkt  $D_s$  von  $1.4 \cdot 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s auf  $3.5 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/s.

Dieser geringe Stofftransport stellt für die angestrebte Anwendung eine Herausforderung dar, da eine langsame Diffusion zur Elektrode den elektrischen Widerstand erhöht und damit die erforderliche Überspannung der Zelle.

# 3.3.6 Temperaturabhängigkeit

Da für den Einsatz in einer RFB auch höhere Temperaturen durch Abwärme auftreten können bzw. sogar gewollt sind, um die Viskosität der ionischen Flüssigkeit zu verringern, wurden cyclovoltammetrische Messungen von [Stfe] in EMImNTf<sub>2</sub> bei 70 °C durchgeführt. Dabei ist zunächst auffällig, dass höhere Ströme beobachtet werden, sowohl faradayscher als auch kapazitiver Natur. Dies erscheint gemäß Randles-Ševčík-Gleichung (7) zunächst widersprüchlich. Eigentlich wäre eine Verringerung des Spitzenstroms gemäß  $i_p \sim T^{-1/2}$  zu erwarten. Jedoch gilt für den Diffusionskoeffizienten *D* die Stokes-Einstein-Gleichung<sup>\*</sup> (4). Dadurch kürzt sich beim Einsetzen in Gl. (7) zum einen der Temperaturfaktor heraus und zum anderen wird die Abhängigkeit von  $i_p$  zur Visko-

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup>Wie oben dargelegt, gilt die Stokes-Einstein-Gleichung in ionischen Flüssigkeiten nur eingeschränkt, qualitative Aussagen bleiben jedoch weiterhin möglich.

sität  $\eta$  ersichtlich. Diese nimmt jedoch mit steigender Temperatur gemäß der Andrade-Gleichung (2) ab.<sup>[113]</sup>

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \tag{2}$$

Hieraus ergibt sich, dass für große Werte der Stoffkonstante *B*, die für ionische Flüssigkeiten deutlich über 1000 K liegen,<sup>[170]</sup>  $\eta$  mit steigender Temperatur schnell abfällt. Daraus folgt wiederum, dass  $i_p$  proportional zu e<sup>-*B*/2*T*</sup> ansteigt. Im hier betrachteten Fall ergibt sich eine Steigerung des Spitzenstroms um einen Faktor von ca. 2.6, wobei gleichzeitig ein Anstieg des kapazitiven Stroms um einen ähnlichen Betrag beobachtet wird. Für die beiden Redoxwellen wird eine Verschiebung hin zu negativeren Potentialen von -1.18 V und -1.70 V beobachtet. Dies entspricht einer Verschiebung von 80 bzw. 90 mV und damit ca. 2 mV/K, was in guter Übereinstimmung mit bekannten Temperaturkoeffizienten liegt.<sup>[171]</sup>

Für  $\Delta E_p$ ' ergeben sich bei 70 °C im Gegensatz zu den Messungen bei RT Werte über 57 mV, die im Bereich von 60-95 mV liegen und mit der Vorschubgeschwindigkeit  $\nu$  ansteigen. Bei 70 °C wäre eine Separation von 66 mV zu erwarten, da für  $\Delta E_p$  gilt:

$$\Delta E_p = \frac{RT}{F} \tag{9}$$

Hierbei sind *R* und *F* die Naturkonstanten und *T* die Temperatur.

Auch für die zweite Welle werden höhere Werte für  $\Delta E_p$ " zwischen 81-94 mV beobachtet, wobei auch hier eine Zunahme mit v auftritt. Für das Verhältnis  $i_{p,c}$ ' $/i_{p,a}$ ' werden bei 70 °C ebenfalls Werte von 0.8-0.9 beobachtet. Für die zweite Redoxwelle wird jedoch bei kleiner Vorschubgeschwindigkeit von 6 mV/s lediglich ein Wert von 0.6 für  $i_{p,c}$ ' $/i_{p,a}$ ' erreicht, der mit zunehmendem v bis auf ein Verhältnis von 1.1 bei 800 mV/s steigt. Hier ist eine deutliche Abweichung zu den Ergebnissen bei RT festzustellen, wo  $i_{p,c}$ " $/i_{p,a}$ " unabhängig von v bei 1.0 liegt. Die Randles-Ševčík-Auftragung ergibt für beide Redoxprozesse keinen linearen Verlauf, sondern einen leicht überproportionalen Anstieg der anodischen und kathodischen Spitzenströme. Dies ist jedoch vermutlich auf geringe Temperaturschwankungen zurückzuführen, die aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit einen signifikanten Beitrag leisten (Gleichung (2)). Für den Diffusionskoeffizienten von [Stfe] ergibt sich bei 70 °C ein Wert von  $20.8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , der damit im Vergleich zur Raumtemperatur um eine Größenordnung ansteigt (Tabelle 14). Für  $R_0$  ergibt sich damit ein Wert von nur noch 13.4 Å. Diese deutliche Verringerung zeigt, dass die geringere Viskosität auf ein Aufbrechen der Aggregatstruktur zurückzuführen ist, was eine schnellere Diffusion verursacht.

**Tabelle 14:** Diffusionskoeffizienten D [10<sup>8</sup> cm<sup>2</sup>/s] von [Stfe] in EMImNTf<sub>2</sub>, ermittelt aus der Randles-Ševčík-Auftragung für die Spitzenströme der ersten (R') und zweiten (R") Reduktion bzw. der zugehörigen Oxidation (O', O").

|           | 25 °C | 70 °C |
|-----------|-------|-------|
| R'        | 1.84  | 20.8  |
| 0'        | 1.04  | 20.9  |
| <b>R"</b> | 0.98  | 15.2  |
| 0"        | 1.28  | 19.8  |

## 3.4 **RFB-Messungen des Eisen-Schwefel-Clusters**

Die Untersuchung von EMIm[Stfe] in einer Batteriezelle ist entscheidend, um die Verwendbarkeit als Elektrolyt zu belegen. Das wichtigste Kriterium ist hier die Reversibilität der Redox-Reaktion, was zum einen eine hohe Coulomb-Effizienz der Ladezyklen bedeutet, sowie eine hohe Zyklenstabilität. Für diese Messungen ist es erforderlich, ein zweites Redoxpaar in der positiven Halbzelle einzusetzen. Die Problematik der Wahl einer geeigneten Substanz soll im Folgenden diskutiert werden.

## 3.4.1 Positives Redoxpaar

Für die Wahl eines Redoxpaares steht grundsätzlich eine große Bandbreite an organischen und metallorganischen Verbindungen mit reversiblem Redoxverhalten zur Verfügung. Jedoch führen zahlreiche Einschränkungen zu einer deutlich geringeren Zahl geeigneter Substanzen. So sollte das Redoxpaar ein möglichst positives Potential aufweisen, um eine hohe Zellspannung und damit eine hohe Energiedichte zu erreichen. Daher sollte das Redoxpotential bei über 0 V vs. Fc<sup>0/+</sup> liegen. Da die entsprechende Substanz auch selbst eine ionische Flüssigkeit sein soll, bzw. gut in einer IL löslich sein soll, wäre es vorteilhaft, wenn die Verbindung sowohl im reduzierten als auch im oxidierten Zustand eine negative Ladung trägt. Eine negative Ladung ist erforderlich, da in der Zelle eine Kationenaustausch-Membran verwendet wird und so vermieden werden soll, dass die redoxaktive Spezies in die negative Halbzelle gelangt. Zusätzlich sollte es sich um ein relativ kleines Ion handeln, da sonst mit einer hohen Viskosität der IL gerechnet werden muss.



Abbildung 24: Potentiell geeignete Anionen für die positive Halbzelle.

Ausgehend von diesen Beschränkungen wurden Hexacyanoferrat(II)/(III) [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4-/3-</sup>, Ferrocen-/Ferroceniumdisulfonat [Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-/-</sup> und Bromid/Tribromid als positive Redoxpaare näher untersucht, da diese für ihre Reversibilität bekannt sind (Abbildung 24).

#### 3.4.1.1 Hexacyanoferrat

Hexacyanoferrat konnte durch Salzmetathese als Imidazoliumsalz EMIm<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ausgehend von K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] und EMImBr dargestellt werden. Bei Raumtemperatur ist diese Verbindung jedoch keine Flüssigkeit. Das Salz ist allerdings relativ gut in EMImNTf<sub>2</sub> löslich (>1 mol/L bei 50 °C) und kann daher in hoher Konzentration und somit hoher Energiedichte als Elektrolyt eingesetzt werden. In wässriger Lösung ist das reversible elektrochemische Verhalten von Hexacyanoferrat gut untersucht, weshalb es auch als Referenzsubstanz verwendet wird. Das Cyclovoltammogramm von EMIm<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] in MeCN (Abbildung 25a) zeigt eine elektrochemisch irreversible Oxidation bei ca. 0.3 V vs. Fc<sup>0/+</sup> und einen Reduktionsprozess bei -0.1 V.



**Abbildung 25:** Cyclovoltammogramm ( $\nu = 100 \text{ mV/s}$ ) von EMIm<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (a) und EMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (b) in MeCN (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).

Dies steht im Gegensatz zu früheren Messungen, bei denen eine reversible Welle beobachtet wurde, deren Potential jedoch in Abhängigkeit vom Lösungsmittel zwischen -0.4 und -1.8 V liegt.<sup>[172,173]</sup> In der ionischen Flüssigkeit EMImAlCl<sub>4</sub> wurde ein Redoxpotential von ca. 0 V<sup>\*</sup> vs. Fc<sup>0/+</sup> ermittelt. Für die beobachteten Unterschiede konnte keine Erklä-

<sup>\*</sup> Berechnet ausgehend von dem in der Literatur angegebenen Potential von 2.30 V vs. Al<sup>0/3+</sup>:

 $E = 2.30 \text{ V} - 1.66 \text{ V} (\text{Al}^{0/3+} \text{ vs. SHE})^{[104]} - 0.62 \text{ V} (\text{SHE vs. Fc}^{0/+})^{[174]} = 0.02 \text{ V}.$ 

rung gefunden werden. Unabhängig von der elektrochemischen Irreversibilität, ist das Cyclovoltammogramm beim mehrfachen Durchlaufen des Potentialbereichs stabil, woraus sich eine chemische Stabilität schlussfolgern lässt, die eine Verwendung in einer RFB ermöglicht.

## 3.4.1.2 Ferrocendisulfonat

Die Synthese der EMIm- und HMIm-Salze des Ferrocenderivats  $[Fc(SO_3)_2]^{2-[175,176]}$  konnte nicht über die Salzmetatheseroute ausgehend von  $(NH_4)_2[Fc(SO_3)_2]$  durchgeführt werden, da das entsprechende Imidazolium-Salz nicht aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnte. Stattdessen wurde das Imidazolium-Kation über eine Säure-Base-Reaktion eingeführt, die bereits für zahlreiche ILs beschrieben wurde.<sup>[177]</sup> Dazu wurde eine EMImOH-Lösung in *iso*-Propanol aus KOH und EMImBr stöchiometrisch mit der Säure  $[Fc(SO_3H)_2]^{[175,176]}$  umgesetzt (Reaktionsschema 12). Für EMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wird ein Feststoff erhalten, während HMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eine hochviskose Flüssigkeit darstellt. EMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] eignet sich auf Grund seiner geringen Löslichkeit in nichtprotischen ILs wie EMImNTf<sub>2</sub> sowie dem polareren EMImEtSO<sub>4</sub> (Ethylsulfat) nicht als Elektrolyt. Für HMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] können jedoch Lösungen mit Konzentrationen über 1 mol/L in EMImEtSO<sub>4</sub> erhalten werden.

2 EMImOH + 
$$[Fc(SO_3H)_2]$$
   
- 2 H<sub>2</sub>O EMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Reaktionsschema 12: Synthese von EMIm<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] wurde ebenfalls elektrochemisch in MeCN (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) und EMImNTf<sub>2</sub> untersucht und eine reversible Oxidation beobachtet (Abbildung 25b), wie sie auch in wässrigen Systemen beschrieben ist.<sup>[178]</sup> In MeCN liegt das Redoxpotential bei 0 V vs. Fc<sup>0/+</sup>, während in EMImNTf<sub>2</sub> die Redoxwelle bei 0.18 V auftritt. In wässriger Lösung wird das Redoxpotential hingegen bei 0.22 V<sup>\*</sup> beobachtet.<sup>[178]</sup> Die Differenz der Redoxpotentiale kann in diesem Fall nur bedingt mit der Marcus-Theorie und der unterschiedlichen Permittivität der Lösungsmittel begründet werden (s.o.), da die Permittivität von Acetonitril zwischen der von Wasser und EMImNTf<sub>2</sub> liegt, was sich

<sup>\*</sup> Berechnet ausgehend von dem in der Literatur angegebenen Potential von 0.60 V vs. SCE:

 $E = 0.60 \text{ V} - 0.38 \text{ V} (\text{Fc}^{0/+} \text{ vs. SHE})^{[174]} = 0.22 \text{ V}.$ 

nicht mit den beobachteten Potentialen deckt. Im Gegensatz zu den [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Clustern liegt hier die negative Ladung nicht sterisch abgeschirmt im Zentrum des Komplexes, sondern ist auf der Sulfonat-Gruppe lokalisiert und dadurch für das Lösungsmittel leicht zugänglich. Daher kann abhängig von den Donor-Akzeptor-Eigenschaften des Lösungsmittels ein mehr oder weniger großer Teil der Ladung übertragen werden. Bei größerem Ladungstransfer wird die elektronenziehende Wirkung der Sulfonat-Gruppe verstärkt und das Redoxpotential verschiebt sich hin zu positiveren Werten. Ein derartiges Verhalten kann für das sehr ähnliche System der Ferrocendicarbonsäure beobachtet werden, bei dem in Abhängigkeit vom pH-Wert der Lösung und damit dem Protonierungsgrad eine Verschiebung des Redoxpotentials um 0.2 V auftritt.<sup>[179]</sup> Ein Maß für die Akzeptoreigenschaften eines Lösungsmittels ist die Akzeptorzahl AN von Gutmann, die für MeCN und Wasser bei 19 bzw. 55 liegen.<sup>[180]</sup> Für EMImNTf<sub>2</sub> wurde AN mit 27 bestimmt,<sup>[181]</sup> womit die Größe von AN mit den beobachteten Tendenzen der Redoxpotentiale übereinstimmt. Die relativ geringe Potentialdifferenz zwischen Wasser und EMImNTf<sub>2</sub> lässt sich mit den besseren Donoreigenschaften (also einer höheren Donorzahl DN) von Wasser mit DN = 18 begründen. Für MeCN liegt DN bei 14<sup>[180]</sup> und für EMImNTf<sub>2</sub> lediglich bei 8.<sup>[181]</sup>

Die Separation der Spitzenpotentiale  $\Delta E_p$  beträgt in MeCN bei geringen Vorschubgeschwindigkeiten  $\nu$  bei 60 mV und steigt bei 800 mV/s auf 78 mV an. In EMImNTf<sub>2</sub> ist  $\Delta E_p$ für  $\nu < 25$  mV/s geringer als die ideale Separation von 57 mV,<sup>[182]</sup> wie dies auch für die [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Cluster beobachtet wurde. Dies lässt aber auch in diesem Fall nicht auf eine Zwei-Elektronen-Übertragung schließen. Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten steigt  $\Delta E_p$  jedoch an und bei 800 mV/s wird ein Wert von 96 mV beobachtet. Das Verhältnis der Spitzenströme  $i_{p,a}/i_{p,c}$  beträgt sowohl für MeCN als auch für EMImNTf<sub>2</sub> annähernd 1.0. Für die Randles-Ševčík-Auftragung ergibt sich in beiden Lösungsmitteln ein linearer Verlauf. Daraus ergibt sich, dass die Oxidation von [Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> auch in organischen Lösungsmitteln und in ILs reversibel verläuft.

#### **3.4.1.3 Bromid/Tribromid**

Die Verwendung von Bromid in der positiven Halbzelle bietet den Vorteil, dass keine synthetischen Schritte erforderlich sind, da geeignete Bromid-Salze für IL-RFBs zahlreich kommerziell erhältlich sind. So stellt beispielsweise EMImBr zwar einen Feststoff dar, der jedoch in EMImNTf<sub>2</sub> sehr gut löslich ist, während HMImBr als Reinsubstanz auch bei Raumtemperatur flüssig ist.

Das elektrochemische Verhalten ist im Vergleich zu den anderen Redoxpaaren komplexer, da nicht nur eine Elektronenübertragung stattfindet, sondern auch Bindungen gebildet bzw. gebrochen werden. So wird zunächst Br<sup>-</sup> zu Br<sub>3</sub><sup>-</sup> reduziert und dieses anschließend in einem zweiten Prozess zu Br<sub>2</sub> (Reaktionsschema 13).

$$6 \text{ Br} \xrightarrow{-4 \text{ e}} 2 \text{ Br}_3 \xrightarrow{-2 \text{ e}} 3 \text{ Br}_2$$

Reaktionsschema 13: Schrittweise Oxidation von Bromid zu Brom.

Diese Prozesse lassen sich auch bei cyclovoltammetrischen Messungen beobachten und sind sowohl in organischen Lösungsmitteln<sup>[183]</sup> als auch in ILs<sup>[184]</sup> bereits gut beschrieben. Aufgrund dieser Prozesse tritt zwar für die Oxidation des Bromid-Ions kein elektrochemisch ideal reversibles Verhalten auf, chemisch betrachtet, ist der Prozess jedoch völlig reversibel. Da die Reduktion des Tribromids bei negativerer Spannung erfolgt als die Oxidation des Bromids, wird in einer elektrochemischen Zelle jedoch die Ladespannung über der Entladespannung liegen.

## 3.4.2 Theoretische Energiedichte

Die theoretische Energiedichte *ED* der Elektrolyt-Kombination lässt sich aus der Konzentration der Redoxpaare *c* sowie der Potentialdifferenz  $\Delta E$  zwischen diesen gemäß Gleichung (1) berechnen:

$$ED = F \cdot \Delta E \cdot n \cdot \frac{c}{2} \tag{1}$$

*F* entspricht der Faraday-Konstante und *n* der Anzahl der übertragenen Elektronen. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  resultiert aus der Tatsache, dass zwei Elektrolytlösungen benötigt werden. Diese spezielle Form wird komplexer, wenn mehrere Elektronen bei unterschiedlichen Potentialen übertragen werden und die Konzentrationen  $c_1$  und  $c_2$  der beiden Elektrolyte sich voneinander unterscheiden. Für *ED* lässt sich dann die allgemeine Gleichung (10) herleiten:

$$ED = F \cdot \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (\Delta E_i) \cdot \frac{n \cdot c_1}{1 + \frac{n \cdot c_1}{c_2}}$$
(10)

Anhand dieser Gleichung wurden die Energiedichten für die verschiedenen Systeme ermittelt (Tabelle 15). Für Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup> wurde das gemittelte Potential von Oxidation und Reduktion verwendet, auch wenn diese Redoxwelle nicht ideal reversibel ist.

Für das System [Stfe]//Br<sup>-</sup> ergibt sich dabei eine Energiedichte von 68 Wh/L unter Berücksichtigung der Potentiale in ionischen Flüssigkeiten. Für die in MeCN ermittelten Potentiale hingegen liegt *ED* bei 88 Wh/L, wenn eine Konzentration von 5 mol/L erreicht wird, wie es mit HMImBr möglich ist, welches bei RT flüssig ist. Das kommerziell genutzte Vanadium-System V(II/III)//V(IV/V) (1.5 M in 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) liegt mit 25 Wh/L deutlich unter diesem Wert. Neuere Vanadium-Systeme mit Salzsäure-basierten Elektrolyten erreichen jedoch Vanadium-Konzentrationen bis zu 3 mol/L und damit eine Energiedichte von 51 Wh/L.<sup>[21]</sup>

| Redoxpaar  | 1. Potential<br>Anolyt | 2. Potential<br>Anolyt | Potential<br>Katholyt | Konz.<br>Anolyt | Konz. Ka-<br>tholyt | Energie-<br>dichte |
|--|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|--------------------|
| [Stfe] <sup>2-/3-/4-</sup><br>[Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>4-/3-</sup>              | -1.55                  | -2.23                  | 0.0                   | 1.5             | 1.5                 | 46.8               |
|  | -1.10                  | -1.61                  | 0.0                   | 1.5             | 1.5                 | 36.3               |
| [Stfe] <sup>2-/3-/4-</sup><br>Br <sup>-</sup> /Br <sub>3</sub> -                   | -1.55                  | -2.23                  | 0.0                   | 1.5             | 5.0                 | 87.7               |
|  | -1.10                  | -1.61                  | 0.0                   | 1.5             | 5.0                 | 68.1               |
| [Stfe] <sup>2-/3-/4-</sup><br>[Fc(SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2-/-</sup> | -1.55                  | -2.23                  | 0.0                   | 1.5             | 1.5                 | 51.6               |
|  | -1.10                  | -1.61                  | 0.18                  | 1.5             | 1.5                 | 41.1               |
| <b>V(II/III)</b><br><b>V(IV/V)</b> <sup>a</sup>                                    | -0.26                  | -                      | 1.0                   | 1.5             | 1.5                 | 25.3               |
|  | -0.26                  | -                      | 1.0                   | 3.0             | 3.0                 | 50.7               |

**Tabelle 15:** Theoretische Energiedichte ausgewählter Redoxpaare und deren Redoxpotentiale in MeCN (o.) bzw. IL (u.) vs. Fc<sup>0/+</sup> und deren maximale Konzentration. Für die Berechnung der Energiedichte wurden beide Redoxprozesse von [Stfe] berücksichtigt.

<sup>a</sup> Potentiale vs. SHE

Für die Kombination von [Stfe] mit [Fe(CN)<sub>6</sub>] bzw. [Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ergeben sich Energiedichten, die 30-40 % niedriger sind und damit im Bereich der Vanadium-RFBs liegen. Die geringeren Energiedichten im Vergleich zum Bromid-Katholyt sind auf die deutlich geringere Löslichkeit der entsprechenden Salze zurückzuführen. Dass keine noch höheren Energiedichten erreicht werden, lässt sich vor allem auf die untersuchten Katholyte zurückführen, deren Redoxpotentiale keine stark positiven Werte aufweisen. Die Verwendung eines Elektrolyten mit positiverem Redoxpotential würde eine deutliche Verbesserung der Energiedichte bewirken. Mögliche Optionen wären beispielsweise Trismaleonitrildithiolatvanadat(IV)/(V) [V(mnt)<sub>3</sub>]<sup>2-/-</sup> (E = 0.23 vs. Fc<sup>0/+</sup> in MeCN)<sup>[29]</sup> oder eine organische Substanz, die im entladenen Zustand flüssig ist, wie beispielsweise 1,4-Dimethoxy-2,5-dimethylbenzol (E = 0.26 vs. Fc<sup>0/+</sup> \*).<sup>[185]</sup>

Andere neue RFB-Elektrolyte weisen sehr unterschiedliche theoretische Energiedichten auf, die im Bereich von 6-54 Wh/L liegen.<sup>[26,28–30,32,33,35,44,186]</sup> Lediglich für eine RFB mit einem [SiV<sub>3</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>10-</sup>-POM als redoxaktiver Komponente wird mit 75 Wh/L eine annähernd so hohe Energiedichte erreicht.<sup>[27]</sup> Die bislang in anderen Arbeiten erzielten, theoretischen Energiedichten sind damit geringer als die theoretische Energiedichte der [Stfe]//Br<sup>-</sup>-Batterie, was das Konzept der ILRFB als System für hohe Energiedichten unterstreicht. Lediglich Hybrid-RFBs, die beim Laden Metalle auf der Elektrode abscheiden, erreichen höheren Energiedichten.<sup>[187,188]</sup> Diese unterscheiden sich aber von ihrem Funktionsprinzip signifikant von klassischen RFBs und verfügen daher nicht über alle Vorteile von RFBs wie die unabhängige Skalierbarkeit von Energie und Leistung.

# 3.4.3 Zellmessungen

#### 3.4.3.1 Grundsätzliche Erwägungen

Die Funktionalität des Batteriekonzeptes sollte mit einer einfachen Testzelle demonstriert werden. Die Elektrolyte werden dazu mittels einer Schlauchpumpe aus dem Tank durch die Zelle gepumpt. Die Flussgeschwindigkeit der Elektrolyte liegt dabei im Bereich von ca. 1 L/h (0.3 mL/s). Mit dieser Geschwindigkeit ist bei einer Konzentration von 0.1 mol/L des Elektrolyten ein maximaler Strom *i* von 2.6 A möglich. Die geometrische Elektrodenoberfläche der verwendet Zelle beträgt 10 cm<sup>2</sup>, womit sich eine maximale Stromdichte *j* von 260 mA/cm<sup>2</sup> ergibt. Dieser Wert ist ausreichend hoch (s.u.), um auszuschließen, dass die Leistung der Zelle durch zu geringen Stofftransport limitiert ist.

<sup>\*</sup> Berechnet ausgehend von dem in der Literatur angegebenen Potential von 3.92 V vs. Li<sup>0/+</sup>:

 $E = 3.92 \text{ V} - 3.04 \text{ V} (\text{Li}^{0/+} \text{ vs. SHE})\text{David R. Lide 2005} - 0.62 \text{ V} (\text{SHE vs. Fc}^{0/+})^{[174]} = 0.26 \text{ V}.$ 

In der Zelle kommen Graphitplatten zum Einsatz, die zur Kontaktierung von Kohlenstofffilzen dienen. Die Kohlenstofffilze besitzen durch ihre faserartige Struktur eine hohe Oberfläche, wobei der Elektrolyt durch den Filz hindurch fließt, wodurch die erreichbare Stromdichte gesteigert werden kann.



Abbildung 26: Experimenteller Aufbau der RFB.

Die beiden Halbzellen werden durch eine Membran separiert, um einen Ladungsausgleich zu ermöglichen und gleichzeitig eine Vermischung der Elektrolyte zu verhindern. Da die redoxaktiven Ionen anionisch sind, ist der Einsatz einer Kationenaustausch-Membran erforderlich, um zu vermeiden, dass die redoxaktiven Komponenten im Zuge des Ladungsausgleichs durch die Membran gelangen. Der Ladungsausgleich erfolgt somit durch EMIm-Kationen. Typischerweise sind Kationenaustausch-Membranen für den Transport von Protonen oder kleinen Kationen wie Alkalimetallionen konzipiert. Daher werden bei anderen nichtwässrigen RFB-Systemen häufig Li-Salze als Elektrolyt eingesetzt.<sup>[34,37,47]</sup> Alternativ werden auch mikroporöse Membranen verwendet, wenn große redoxaktive Moleküle zum Einsatz kommen.<sup>[28,29,37]</sup> Auch die Verwendung von Anionenaustausch-Membranen ist möglich, wobei in der Regel BF4<sup>--</sup> oder PF6<sup>-</sup>-Salze zum Ladungsausgleich dienen.<sup>[26,33,34]</sup> Die hier eingesetzten Membranen sind Perfluorosulfonsäure-basierte Membranen, deren Säurefunktionalität den Protonentransport ermöglicht. Der Transport erfolgt dabei entlang von Kanälen innerhalb der Membranstruktur, welche einen Durchmesser von 10 Å besitzen (Abbildung 27b).<sup>[189]</sup> Das EMImKationen hat unter der Annahme einer vereinfachten Geometrie eines triaxialen Ellipsoids eine Größe von 3.3 × 6.3 × 10 Å (Abbildung 27a). Damit ist der Transport von EMIm-Kationen durch die Membrankanäle prinzipiell möglich. Jedoch ist wahrscheinlich eine Orientierung entlang der Längsachse erforderlich, sollte sich die Porenstruktur nicht aufweiten. Zur Verbesserung der Transporteigenschaften ist typischerweise eine Vorbehandlung der Membran erforderlich, z.B. durch Schwefelsäure im Falle des Protonentransfers.



**Abbildung 27:** Darstellung und Größe des EMIm-Kations (a) und Porenstruktur von Perfluorosulfonsäure-Membranen nach Gierke (b).<sup>[189]</sup>

Zu diesem Zweck wurde die Membran mit EMIm-Kationen mit einer methanolischen EMImNTf<sub>2</sub> Lösung (30 % v/v) für 3 h behandelt und anschließend Methanol in einem warmen Luftstrom verdampft. Diese Methode hat sich gegenüber der direkten Behandlung mit EMImNTf<sub>2</sub> als effektiver und zuverlässiger erwiesen und die so behandelte Membran liefert in der Zelle gute Leitfähigkeitswerte. In früheren Untersuchungen mit quartären Ammoniumsalzen wurde jedoch festgestellt, dass der Widerstand durch die Einführung der organischen Kationen für Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup> um den Faktor 10 und für Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> sogar um den Faktor 20 ansteigt.<sup>[190]</sup> Damit ist auch für EMIm eine entsprechende Verschlechterung der Leitfähigkeit der Membran zu erwarten.

#### 3.4.3.2 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]-Ferrocendisulfonat- und Hexacyanoferrat-RFB

Die Umsetzbarkeit des Batteriekonzepts soll durch Zellmessungen mit [Stfe] und  $HMIm_2[Fc(SO_3)_2]$  als Katholyt demonstriert werden. Dazu wurde [Stfe] als 0.1 M Lösung in EMImNTf<sub>2</sub> und  $HMIm_2[Fc(SO_3)_2]$  0.1 M in EMImEtSO<sub>4</sub> eingesetzt. Für die positive Halbzelle ist die Verwendung von EMImNTf<sub>2</sub> nicht möglich, da auf Grund dessen geringerer Polarität<sup>[143]</sup> die Löslichkeit des Elektrolyten zu gering ist.



**Abbildung 28:** Ladekurve für  $[Stfe]//[Fc(SO_3)_2]^{2-}$  in EMImNTf<sub>2</sub> bzw. EMImEtSO<sub>4</sub> (0.1 M), bei einer Stromdichte von 2 mA/cm<sup>2</sup> bei 25 °C.

Der Ladevorgang der Batterie findet hauptsächlich im Potentialbereich von 1.3-1.5 V statt und entspricht vom Verlauf der erwarteten Logit-Funktion (Abbildung 28). Die Ladespannung steht in guter Übereinstimmung mit der Potentialdifferenz der beiden Redoxpaare von 1.28 V, die aus den CV-Messungen erhalten wurde. Es kommt jedoch annähernd zu keiner Entladung und es werden lediglich 2 % der geladenen Kapazität wieder entladen. Da das CV des Ferrocenderivats ein reversibles Verhalten zeigt und Ferrocen und dessen Derivate auch sonst eine hohe Stabilität zeigen, ist eine Zersetzung von [Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-/-</sup> als Ursache für die Irreversibilität unwahrscheinlich. Problematisch ist jedoch die geringe Löslichkeit des Ferrocensulfonats auf Grund der polaren hydrophilen Sulfonatgruppen in unpolaren Medien, die keine guten Wasserstoffbrückendonoren aufweisen. Wenn bei der Oxidation die Ladung des Anions verringert wird, sollte dies zwar die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erhöhen, allerdings wird gleichzeitig auch ein EMIm- bzw. HMIm-Kation aus dem Salz entfernt, wodurch der lipophile Charakter des Salzes insgesamt verringert wird. Dadurch dominiert der lipophobe Charakter des Anions die Löslichkeit des Salzes. Daher bleibt die oxidierte Spezies nicht in Lösung, sondern scheidet sich auf der Elektrode als Feststoff ab. Die Bildung eines Feststoffs auf der Elektrode, der nicht näher untersucht wurde, wird auch ex post beobachtet, was diese Vermutung unterstützt. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass bei einer entsprechenden Entladespannung wieder eine Reduktion erfolgt und der Feststoff wieder in Lösung geht, wie dies beispielsweise für Metallsalze beobachtet wird, die elektrolytisch als Metall abgeschieden werden. Dieser Prozess wird auch in Hybrid-RFBs genutzt,<sup>[22]</sup> lässt sich jedoch nicht auf diesen Fall übertragen, da die Leitfähigkeit des Salzes erheblich unter der eines Metalls liegt. Deshalb ist der elektrische Widerstand zu hoch, um bei der verwendeten Spannung eine Reduktion zu erreichen. Zusätzlich wird durch den Feststoff die Membran blockiert, was den Kationentransport erschwert und den Gesamtzellwiderstand zusätzlich erhöht.

Auf Grund dieses Verhaltens ist  $[Fc(SO_3)_2]^{2-}$  nicht für die Anwendung in einer RFB geeignet, in der nichtprotische ILs eingesetzt werden. Die Verwendung von Kationen mit sehr langen Alkylketten, die die Löslichkeit des Salzes erhöhen, ist zwar denkbar, führt jedoch zu einer geringeren Energiedichte, einer höheren Viskosität und zu noch größerem Widerstand beim Transport durch die Membran und ist daher auch keine praktikable Option.

Für die Verwendung von EMIm<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] ergibt sich ein ähnliches Bild. Es ist ebenfalls nicht möglich, die Batterie zu entladen, was wahrscheinlich auf ein dem Ferrocen-Elektrolyten analoges Verhalten hindeutet. Aus diesem Grund wurde [Fe(CN)<sub>6</sub>] ebenfalls nicht weiter für die RFB-Anwendung untersucht.

#### 3.4.3.3 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]-Bromid RFB

Die prinzipielle Funktionalität der RFB-Systems des Eisenschwefelclusters [Stfe] und Brwurde zunächst mittels 0.1 M Lösungen der beiden Elektrolyte untersucht. Dabei wurde zunächst ein Lade- bzw. Entladestrom von 1 mA/cm<sup>2</sup> verwendet.



**Abbildung 29:** Erster Zyklus (a) und 18 Zyklen (b) für [Stfe]//Br<sup>-</sup> in EMImNTf<sub>2</sub> (0.1 M), Lade-, Entladestrom 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Die resultierende Spannungskurve zeigt einen für RFB-Ladekurven typischen Verlauf (Logit-Funktion) mit einem annähernd linearen Anstieg über den Großteil des Bereichs (Abbildung 29a). Im Anfangs- und Endbereich der Kurve steigt die Spannung hingegen schnell an, wie dies gemäß der Nernst-Gleichung (11) zu erwarten ist.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_0}{a_R} \tag{11}$$

Hierbei sind *E* das beobachtete Potential,  $E^0$  die Differenz der Standard-Redoxpotentiale der beiden Elektrolyte, *R* und *F* die bekannten Naturkonstanten, *T* die Temperatur, *n* die Anzahl der übertragenen Elektronen und  $a_0$  und  $a_R$  die Aktivitäten von oxidierter bzw. reduzierter Spezies.

Der Ladevorgang läuft damit in einem Spannungsbereich von 1.3-1.6 V ab. Dies deckt sich auch mit der Spannung von 1.45 V, die sich aus der Differenz der Redoxpotentiale *E*(Br<sup>-</sup>) und *E*([Stfe]) ergibt. Der Entladeprozess findet hingegen im Bereich 1.2-0.7 V statt. Die geringere Spannung ergibt sich ebenfalls aus den entsprechenden Redoxpotentialen, da die Redoxreaktion des Bromids elektrochemisch irreversibel ist (Kapitel 3.4.1). Die Reduktionswelle des Tribromids liegt bei einem ca. 0.4 V negativeren Potential als die entsprechende Oxidation, weshalb auch die Entladespannung niedriger ist. Dieses Verhalten wird auch bei anderen Bromid-basierten RFBs beobachtet <sup>[45]</sup> und bedeutet letztlich, dass hier Energieverluste auftreten. Damit ist der Wirkungsgrad der Batterie niedriger, als dies für ein ideal reversibles System zu erwarten wäre.

Die Leerlaufspannung der Zelle liegt nach dem Laden bei 1.45 V und damit 0.25 V unterhalb der maximalen Ladespannung von 1.7 V. Diese Differenz ist auf den relativ hohen Zellwiderstand zurückzuführen (s.u.), der eine höhere Ladespannung erforderlich macht, um die Redoxprozesse in beiden Halbzellen zu ermöglichen. Die Leerlaufspannung für die geladene Batterie unterliegt während der Messung über 20 Zyklen geringen Schwankungen, bleibt im Mittel aber konstant. Nach dem Entladen der Batterie liegt die Leerlaufspannung bei ca. 0.5 V und damit auch in diesem Fall ca. 0.2 V unterhalb der minimalen Entladespannung, was ebenfalls auf den Zellwiderstand zurückzuführen ist. Mittels dieser und weiterer Werte für verschiedene Ladezustände zwischen 0 und 100 % lässt sich anhand der gemessenen Leerlaufspannung der Ladezustand der Batterie im Betrieb ermitteln. Das Lade- und Entladeverhalten wurde über 18 Zyklen beobachtet. Die nur marginale Veränderung des Spannungsverlaufs (Abbildung 29b) belegt die Reversibilität des Systems und damit die Fähigkeit der Batterie als Energiespeicher zu fungieren. Lediglich eine geringfügige Verschiebung der Lade- bzw. Entladekurve zu höheren, bzw. niedrigeren Spannungen ist zu beobachten. Dies ist wahrscheinlich auf Alterungsprozesse innerhalb der Zelle zurückzuführen, entweder durch Veränderung der Elektrodenoberfläche z.B. durch Abscheidungsprozesse. Ebenso könnte ein verschlechterter Ionentransport der Membran verantwortlich sein, der auf den Verschluss von Poren durch die Ablagerung von EMIm[Stfe] zurückzuführen ist. Diese Alterungsprozesse führen zu einem erhöhten elektrischen Zellwiderstand, der durch Messungen bestätigt werden kann (s.u.).

Die Coulomb-Effizienz des Systems liegt konstant über mehrere Zyklen bei ca. 95 % (Abbildung 30a). Dies unterstreicht ebenfalls die hohe Reversibilität des Systems und ist die Grundlage für eine effiziente Energiespeicherung. Kommerzielle Vanadium-Systeme weisen in der Regel ebenfalls eine sehr hohe Coulomb-Effizienz auf,<sup>[187,191]</sup> ebenso wie andere alternative RFB-Konzepte.<sup>[27,34,44–46,48,186]</sup> Jedoch wurden auch bereits etliche neue RFB-Elektrolyte beschrieben, die niedrigere Werte im Bereich von 60-80 % erreichen.<sup>[29,31,43]</sup>



**Abbildung 30:** Coulomb-(•) und Energieeffizienz (•) über mehrere Zyklen bei 1 mA/cm<sup>2</sup> (a) und in Abhängigkeit von der Stromdichte j (gemittelt aus 5 Zyklen) (b).

Die Energieeffizienz ergibt sich als Produkt von Coulomb- und Spannungseffizienz. Da die Coulomb-Effizienz annähernd 100 % erreicht, ist für die Energieeffizienz die Ladeund Entladespannung entscheidend. Für die in Abbildung 30a dargestellten Zyklen

ergibt sich bei einer Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup> eine Energieeffizienz von ca. 50 %, die annähernd konstant bleibt. In einer weiteren Messreihe (Abbildung 30b) konnte hingegen sogar eine Energieeffizienz von 70 % erreicht werden. Diese Abweichung dürfte darauf zurückzuführen sein, dass im ersten Fall die Membran nicht ausreichend gut konditioniert war. Durch den schlechteren Ionentransport, steigt der Zellwiderstand und die Energieeffizienz sinkt entsprechend. Dies lässt sich auch anhand der entsprechenden Ladekurven in Abbildung 31a erkennen, die für die bessere Membran um 70 mV zu geringerer Spannung verschoben ist. Daraus lässt sich ableiten, dass unter idealen Bedingungen eine Energieeffizienz von 70 % grundsätzlich erreicht werden kann. Für die Vanadium-RFB wird eine Energieeffizienz von 70-80 % erreicht.<sup>[9]</sup> Für andere wässrige und nicht-wässrige Systeme tritt eine große Bandbreite von 20-70 % Energieeffizienz auf, wobei der Großteil über 50 % erreicht.<sup>[26,29,37,43,44,48,186,190]</sup> Für die existierenden IL-basierten RFBs wird für [V(acac)<sub>3</sub>] in EMImNTf<sub>2</sub> eine Energieeffizienz von lediglich 22 % erreicht<sup>[38]</sup> und für [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]NTf<sub>2</sub> ebenfalls nur ca. 25 %.<sup>[43]</sup> Somit bewegt sich das [Stfe]//Br--System hinsichtlich seiner Energieeffizienz im oberen Bereich neuartiger RFBs.



**Abbildung 31:** Vergleich zweier Ladekurven mit unterschiedlich konditionierter Membran bei 1 mA/cm<sup>2</sup> (a) und der Verlauf der Lade- und Entladekurven in Abhängigkeit von der Stromdichte (b).

Weiterhin ist die Energieeffizienz von der Stromdichte *j* abhängig (Abbildung 30b), wobei mit höheren Strömen die Effizienz sinkt, da gemäß dem ohmschen Gesetz die Spannung steigt (Abbildung 31b). Daher wurde die maximale Ladespannung erhöht, um ein vollständiges Laden der Batterie zu ermöglichen. Dabei fällt die Energieeffizienz bei

Verdopplung der Stromdichte auf 2 mA/cm<sup>2</sup> auf 56 % und weiter auf 47 % bei 3 mA/cm<sup>2</sup>. Bei 5 mA/cm<sup>2</sup> sinkt die Energieeffizienz sogar bis auf 33 % (Abbildung 30b). Anhand des Verlaufs, lässt sich abschätzen, dass sich die Energieeffizienz asymptotisch einem Minimum von ca. 15 % annähert und dieses bei etwa 20 mA/cm<sup>2</sup> erreichen würde. Diese Werte sind verglichen mit aktuellen Vanadium-RFBs, die Stromdichten von mehreren 100 mA/cm<sup>2</sup> erreichen,<sup>[192,193]</sup> sehr gering. Auch andere wässrige Systeme basierend auf organischen oder metallorganischen Elektrolyten erreichen Stromdichten bis zu 100 mA/cm<sup>2</sup>. <sup>[44,45,48,186]</sup> Nichtwässrige RFBs erreichen deutlich geringere Stromdichten von maximal 20 mA/cm<sup>2</sup>, in der Regel jedoch nur 1-10 mA/cm<sup>2</sup>.<sup>[26,29,32-35,43,190]</sup> Vor diesem Hintergrund ist die erreichte Stromdichte für eine IL-basierte RFB ein guter Wert, da ILs aufgrund ihrer geringen Leitfähigkeit kein ideales Medium für elektrochemische Prozesse sind (vgl. Kapitel 3.2.4). Außerdem ist der Transport der großen organischen Kationen durch die Membran problematisch. Für die wenigen bislang beschriebenen ILRFBs wurden ebenfalls nur geringe Stromdichten erreicht. Das System, für das [V(acac)<sub>3</sub>] in EMImNTf<sub>2</sub> als Elektrolyt untersucht wurde, erreicht lediglich eine Stromdichte von 0.02 mA/cm<sup>2</sup>, wobei die Energieeffizienz lediglich 22 % beträgt. Die ILRFB-Systeme des Sandia National Laboratory sollen eine Stromdichte von 0.5-10 mA/cm<sup>2</sup> erreichen,<sup>[194]</sup> jedoch wurde lediglich ein System mit einer Lösung von IL-Elektrolyten in Propylencarbonat publiziert, das mit bis zu 5 mA/cm<sup>2</sup> geladen wird, allerdings mit einer Energieeffizienz von unter als 50 %.<sup>[40]</sup> Für die kupferbasierte Hybrid-ILRFB, wurde ein Ladestrom von 2 mA/cm<sup>2</sup> verwendet, jedoch mit einer Energieeffizienz von ca. 25 %.[43]

Eine weitere wichtige Kenngröße einer Batterie stellt die Leistungsdichte dar, die sich als Produkt der Spannung *E* und Stromdichte *j* ergibt. Auf Grund der Abhängigkeit von der Spannung ist die Leistungsdichte auch vom Ladezustand der Batterie abhängig (Abbildung 32). Die Batterie erreicht bei einem Ladezustand von 90 % und einer Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> eine Leistungsdichte von ca. 4.5 mW/cm<sup>2</sup>, die mit sinkendem Ladezustand zunächst langsam und dann schneller abfällt. Die Erhöhung der Stromdichte führt zwar zu einem Absinken der Spannung, die jedoch im untersuchten Bereich durch die höheren Ströme kompensiert wird. Es ist jedoch ein Abflachen der Kurve erkennbar, sodass bei einer weiteren Erhöhung ein Maximum für die Leistungsdichte auftreten würde. Vanadium-RFBs erreichen analog zu den Stromdichten deutlich höhere Werte von mehreren 100 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>[193]</sup>



Abbildung 32: Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Stromdichte und dem Ladezustand.

Da es möglich ist Eisen-Schwefel-Cluster zweifach zu reduzieren, wurde die maximale Ladespannung auf 2.1 V erhöht, um eine weitere Reduktion zu erreichen. Dem Verlauf der Lade- und Entladekurven lässt sich entnehmen, dass die zweite Reduktion im Bereich von 2-2.1 V stattfindet. Dies steht in Übereinstimmung mit der Potentialdifferenz, die sich aus den cyclovoltammetrischen Messungen ergibt. Die Coulombeffizienz liegt weiterhin bei über 95 %, die Energieeffizienz hingegen sinkt von 70 % auf ca. 60 %.



**Abbildung 33:** Ladekurven für zwei Redoxprozesse für  $[Stfe]//Br^{-}$  in EMImNTf<sub>2</sub> (0.1 M) (a) und die entsprechende Coulomb-(•) und Energieeffizienz (•) (b) bei 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Um zu demonstrieren, dass hohe Energiedichten mit diesem System erreicht werden können, wurde die Konzentration von [Stfe] auf 1.0 mol/L erhöht, die damit im Bereich der maximalen Konzentration von 1.5 mol/L liegt. Die geringfügige Verdünnung ist erforderlich, da so eine signifikante Reduktion der Viskosität erreicht wird und damit auch eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung. Eine 1 м Lösung kann auch als EMIm[Stfe] · 1.25 EMImNTf<sub>2</sub> betrachtet werden, was die hohe Konzentration der redoxaktiven Komponente unterstreicht.



**Abbildung 34:** Ladekurven für zwei Redoxprozesse [Stfe]//Br<sup>-</sup> in EMImNTf<sub>2</sub> (1.0 M) (a) und die entsprechende Coulomb-(●) und Energieeffizienz (■) (b) bei 1 mA/cm<sup>2</sup>.

Der Verlauf der Potentialkurve zeigt, dass der Ladevorgang im Bereich von 1.2-1.6 V und der Entladeprozess von 1.0-0.6 V abläuft. Im Vergleich zu den Messungen der 0.1 M Lösung sind die beiden Prozesse zu höheren bzw. niedrigeren Potentialen verschoben. Dies ist wahrscheinlich das Resultat einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit der Lösung aufgrund des hohen Anteils an EMIm[Stfe]. So liegt dessen Leitfähigkeit bei 0.25 mS/cm und ist damit deutlich geringer als von EMImNTf<sub>2</sub> mit 6.44 mS/cm.<sup>[138]</sup> Daher wird die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration von EMIm[Stfe] abnehmen.

Die Leerlaufspannung liegt nach dem Laden bis 1.7 V bei 1.49 V und ist damit geringfügig höher als für die Batterie mit 0.1 molarem Elektrolyten. Nach dem Entladen beträgt die Leerlaufspannung 0.72 V und ist damit deutlich höher als im System mit geringerer Konzentration, bei dem lediglich 0.5 V erreicht wurden, obwohl für die 1.0 M Batterie eine minimale Entladespannung von 0.3 V verwendet wurde. Dies ist wiederum ein Resultat des höheren Widerstands der konzentrierten Elektrolytlösung.

Ein wesentlicher Unterschied des 1 M Systems im Gegensatz zum verdünnten Elektrolyten ist, dass die Coulombeffizienz in den ersten Zyklen mit etwa 80 % deutlich niedriger liegt. Die Ursache für diese Konzentrationsabhängigkeit lässt sich nicht ohne weiteres erkennen. Möglicherweise spielen intermolekulare Wechselwirkungen hier eine Rolle, da für den konzentrierten Fall Lösungsmittel und Cluster nahezu äquimolar vorliegen, während im verdünnten Fall das Verhältnis ca. 1:35 beträgt und damit eine deutlich stärkere Separation der Cluster erfolgt. Inwieweit dies die Vollständigkeit der Entladung der Zelle beeinflusst, konnte an dieser Stelle jedoch nicht geklärt werden. Die Coulombeffizienz steigt jedoch nach einigen Zyklen langsam an und erreicht nach 15 Zyklen 95 %. Ein derartiges Verhalten wird auch bei anderen RFBs beobachtet, ohne dass eine Erklärung für dieses Verhalten gefunden werden konnte. <sup>[29,40,43,48,195]</sup>

Die Batterie mit 1 M Elektrolyten erreicht eine Energieeffizienz von 60 % und liegt damit 10 %-Punkte unterhalb des 0.1 м Systems. Dies ist zum einen auf die verringerte Coulombeffizienz zurückzuführen, die zwangsläufig die Energieeffizienz mindert. Zum anderen verursacht die niedrigere Leitfähigkeit der konzentrierten Lösung einen erhöhten Zellwiderstand. Im Gegensatz zur Coulombeffizienz steigt die Energieeffizienz nicht nach einigen Zyklen an, sondern beginnt nach etwa 10 Zyklen langsam zu sinken und erreicht nach 19 Zyklen 45 %. Dieses Verhalten lässt sich auf einen erhöhten Zellwiderstand zurückführen, der zu größeren Energieverlusten führt. Der wachsende Zellwiderstand ist auf Alterungsprozesse der Membran zurückzuführen, die im Laufe der Zeit einen geringer werdenden Ionentransport ermöglicht. Dies kann entweder durch die Veränderung der Poren-Struktur erfolgen oder durch den Verschluss der Poren bzw. der Porenöffnungen. Bei ex post Untersuchung der Membran kann eine schwarze Verfärbung festgestellt werden, die sich nicht durch Lösungsmittel entfernen lässt. Dies deutet daraufhin, dass in gewissem Umfang [Stfe] in die Membran eindringen kann. Die bereits bei den CV-Messungen (Kapitel 3.3.5) beobachtete Bildung von Ionenpaaren spielt dabei wahrscheinlich eine entscheidende Rolle. Dieser Effekt ist für das 0.1 м System nicht ausgeprägt, da aufgrund der geringeren Konzentration von [Stfe] eher Ionenpaare mit dem NTf<sub>2</sub>-Anion gebildet werden. Durch den anionischen Charakter und die Größe von [Stfe] kann dieses nicht vollständig durch die Membran weitertransportiert werden und verschließt daher die Poren. Zusätzlich wird auf den Elektroden die Ablagerung eines schwarzen Feststoffs beobachtet, der ebenfalls zur Erhöhung des Widerstands führt.

Das Verhalten bei verschiedenen Stromdichten wurde für die konzentrierte Lösung nicht untersucht, da hier keine signifikant abweichenden Ergebnisse zu erwarten sind. Die erreichten Stromdichten sind so gering, dass der Stofftransport keine limitierende Rolle spielt (s.o.) und somit die höhere Konzentration keinen Einfluss ausüben kann.

## 3.4.3.4 Impedanz und Polarisationskurven

Die elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) kann genutzt werden, um genauere Einblicke in das Verhalten der Zelle hinsichtlich der auftretenden Widerstände zu gewinnen.



**Abbildung 35:** Nyquist-Auftragung der Impedanz in Abhängigkeit von der Temperatur (a) und der Konzentration (b) der [Stfe]//Br--Batterie im Frequenzbereich von 10<sup>6</sup>-10<sup>-2</sup> Hz.

Die Nyquist-Auftragung der Impedanzmessungen der Zelle mit 0.1 M Lösung weist einen Nulldurchgang bei ca. 180  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> bei RT auf (Abbildung 35a). Dieser Wert entspricht dem ohmschen Flächenwiderstand der Zelle, der sich aus dem Widerstand von Elektroden, Elektrolytlösung und Membran zusammensetzt. Dieser hohe Widerstand steht in Übereinstimmung mit der geringen erreichbaren Stromdichte für die Lade- und Entladevorgänge. Für wässrige Vanadium-RFBs werden für den Flächenwiderstand hingegen Werte von 1-3  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> erreicht.<sup>[193,196]</sup> Daraus kann abgeleitet werden, dass der um zwei Größenordnungen höhere Widerstand der ILRFB für die geringen erreichbaren Stromdichten verantwortlich ist.

Wird die Temperatur der Zelle und des Elektrolyten auf 50 °C erhöht, ist eine deutliche Verringerung des Flächenwiderstands auf 40  $\Omega \cdot cm^2$  zu beobachten (Abbildung 35a). Die Leitfähigkeit von EMImNTf<sub>2</sub> steigt im gleichen Temperaturbereich von 9.1 mS/cm auf 18 mS/cm. Diese Verdopplung der Leitfähigkeit kann jedoch nicht alleine für die Verringerung des Zellwiderstandes verantwortlich sein, da dieser sogar auf ein Viertel reduziert

wird. Zwar steigt die Leitfähigkeit von EMIm[Stfe] von 0.25 mS/cm auf das Vierfache (Kapitel 3.2.4), was jedoch auf Grund der relativ geringen Konzentration keinen großen Einfluss haben dürfte. Entscheidend ist hier die Membran, deren Ionenleitfähigkeit ebenfalls temperaturabhängig ist. So wurde gezeigt, dass sich bei einer Erhöhung der Temperatur auf 50 °C die Ionenleitfähigkeit verdoppelt, da die Beweglichkeit der Polymerstruktur erhöht wird und die Separation der Kationen von den Sulfonatgruppen der Membran erleichtert wird.<sup>[197]</sup> Aus diesem Ergebnis lässt sich ableiten, dass Membran-und Elektrolytwiderstand in etwa zu gleichen Teilen für den Gesamtzellwiderstand verantwortlich sind.

Wird die Konzentration von [Stfe] auf 1 mol/L erhöht und die Temperatur bei 50 °C belassen, erhöht sich der Zellwiderstand wiederum auf 90  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> (Abbildung 35b). Dies ist auf den deutlich höheren Anteil von EMIm[Stfe] in der Lösung und der damit geringeren Leitfähigkeit zurückzuführen. Dies unterstreicht auch die Notwendigkeit EMIm[Stfe] mit EMImNTf<sub>2</sub> zu verdünnen, da sonst die Leitfähigkeit des Elektrolyten noch wesentlich stärker herabgesetzt werden würde. Der resultierende Zellwiderstand würde ein Laden und Entladen mit akzeptabler Stromdichte unmöglich machen. Ebenso ersichtlich wird auch der große Einfluss, den die Membran ausübt. Daher ist es auch von Bedeutung andere Membranmaterialien zu finden, die besser für den Transport organischer Kationen geeignet sind.

Auch die Membrandicke hat einen großen Einfluss auf den Widerstand, daher wurde im Rahmen dieser Arbeit auch eine dünnere Membran mit 30 µm statt 100 µm Dicke untersucht. Mit dieser konnte eine signifikant bessere Leitfähigkeit erreicht werden, allerdings auf Kosten der Langzeitstabilität, was innerhalb weniger Tage zu Rissen in der Membran führt.

Mittels EIS lässt sich auch die Abhängigkeit vom Stofftransport untersuchen. Der Stofftransport lässt sich leicht durch die Änderung der Pumpgeschwindigkeit variieren. Dabei wäre zu erwarten, dass mit sinkendem Stofftransport der Durchmesser der Halbkreiskurve wächst, sich also der Niederfrequenz-Schnittpunkt mit der Realteil-Achse zu höheren Widerständen verschiebt. Ein derartiges Verhalten wird jedoch bei Verringerung der Pumpgeschwindigkeit auf 70 und 30 % nicht beobachtet. Die Kurvenform bleibt erhalten, lediglich eine Verschiebung zu kleinerem Re(Z) um 2  $\Omega$ ·cm<sup>2</sup> wird beobachtet. Diese Stabilität der Kurvenform bestätigt, dass für das System keine Stofftransportlimitierung vorliegt. Die Verschiebung der Kurve deutet auf einen geringeren ohmschen Widerstand der Zelle hin. Bei geringerer Pumpgeschwindigkeit benötigt der Elektrolyt längere Zeit um die Zelle zu durchströmen und wird dadurch stärker erwärmt als bei höherer Fließgeschwindigkeit und somit steigt die Leitfähigkeit.

Ebenfalls Aufschluss über die Leistungsfähigkeit der Batterie geben Polarisationskurven. Anhand dieser lässt sich die erreichbare Stromstärke in Abhängigkeit von der Überspannung ermitteln.



Abbildung 36: Polarisationskurven in Abhängigkeit von Temperatur (a) und Konzentration (b).

Anhand der Polarisationskurven (Abbildung 36a) lässt sich die Temperaturabhängigkeit erkennen. Bei Raumtemperatur kann für das 0.1 M System bei einer Überspannung von 0.5 V lediglich eine Stromdichte von 2.5 mA/cm<sup>2</sup> erreicht werden, während bei 50 °C eine Stromdichte von 6.5 mA/cm<sup>2</sup> möglich ist. Diese Vervielfachung steht in guter Übereinstimmung mit dem gesunkenen Zellwiderstand, der sich aus den EIS-Messungen ergibt. Ebenso ist der Zusammenhang mit den Lade- und Entlade-Messungen für das 0.1 M System in Abhängigkeit von der Stromdichte erkennbar, da eine höhere Stromdichte von 5 mA/cm<sup>2</sup> eine deutlich höhere Ladespannung erfordert, die ebenfalls im Bereich von 0.5 V liegt. Die hohe Überspannung ist entsprechend auch für die geringe Energieeffizienz verantwortlich, die bei diesen Messungen beobachtet wurde.

Im Vergleich mit Vanadium-RFBs sind die erreichten Stromdichten im Verhältnis zur Überspannung erwartungsgemäß relativ gering. Bei diesen werden bei einer Überspannung von 0.5 V Stromdichten von 150-250 mA/cm<sup>2</sup> erreicht,<sup>[198]</sup> neuere, weiter optimierte Systeme können noch höhere Stromdichten bis zu 400 mA/cm<sup>2</sup> erzielen.<sup>[193]</sup> Ein weiterer Unterschied ist die Form der Polarisationskurve, die für die [Stfe]//Br<sup>-</sup>.Batterie einen annähernd linearen Verlauf aufzeigt, während für die Vanadium-RFB der Verlauf einer Logit-Funktion entspricht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass zunächst die Aktivierungsbarriere überschritten werden muss und daher die Stromdichte zunächst nur langsam ansteigt. Der lineare Abschnitt resultiert aus dem ohmschen Widerstand der Zelle, während der anschließend geringer werdende Anstieg der Stromdichte auf den Einfluss des Stofftransports zurückzuführen ist.<sup>[198]</sup> Das Fehlen dieser Charakteristika bestätigt zum einen, dass keine Stofftransport-Limitierung vorliegt und zum anderen, dass die Überspannung nicht durch einen langsamen Elektronentransfer verursacht wird. Dies deckt sich mit dem zu erwartenden Verhalten, da der Elektronentransfer in organischen Lösungsmitteln in der Regel deutlich schneller abläuft als in wässriger Lösung für die Vanadium-Elektrolyte.<sup>[199]</sup>

Für die verschiedenen Elektrolytkonzentrationen wird ein sehr ähnliches Verhalten beobachtet, was den Erwartungen für ein nicht Stofftransport-limitiertes System entspricht. Daher werden für beide Konzentrationen Stromdichten von ca. 6 mA/cm<sup>2</sup> bzw. -5 mA/cm<sup>2</sup> bei einer Überspannung von 0.5 V erreicht.

## **3.4.4 Fazit**

Der neuentwickelte IL-Elektrolyt EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] erreicht in Kombination mit Bromid-basierten ILs eine der höchsten, bisher berichteten Energiedichten für RFBs. Auch in Zellmessungen übertrifft diese Batterie andere ILRFB-Systeme hinsichtlich ihrer Coulomb- und Energieeffizienz sowie den erreichten Stromdichten. Lediglich im Vergleich mit wässrigen RFBs ist das hier vorgestellte System mit Blick auf die mögliche Strom- und Leistungsdichte noch nicht konkurrenzfähig. Diese Kenngrößen können jedoch durch Erhöhung der Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Zusätze (Lösungsmittel, Leitsalze, Kohlenstoff-Pulver) verbessert werden. Außerdem ist insbesondere die Weiterentwicklung von Ionenaustausch-Membranen für nicht-wässrige Systeme ein wichtiger Schritt, der zu einer erheblichen Leistungsverbesserung führen kann.

# 4 **ZUSAMMENFASSUNG**

Redox-Flow-Batterien könnten einen Grundpfeiler zur Stabilisierung der Versorgung mit elektrischer Energie darstellen. Damit sind sie eine Schlüsseltechnologie in einem Stromnetz mit steigendem Anteil an fluktuierenden Stromerzeugern. Bislang sind RFBs jedoch unter anderem aufgrund ihrer geringen Energiedichte nicht weit verbreitet. Daher sind neue Elektrolyte mit höherer Energiedichte ein zentrales und entscheidendes Forschungsthema für die Optimierung von RFBs.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten daher neue Elektrolyte auf der Basis von redoxaktiven ionischen Flüssigkeiten entwickelt werden, die mehrere Elektronen übertragen können. Als redoxaktive, anionische Komponente wurden Eisen-Schwefel-Cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> näher untersucht. Dafür wurden unterschiedliche Cluster mit vier verschiedenen Thiolato-Liganden synthetisiert, um mittels verschiedener Prinzipien Raumtemperatur-ILs zu synthetisieren. Mit einem kleinen Liganden wie Methanthiolat sollten van-der-Waals-Wechselwirkungen in der Substanz reduziert werden, mit tert-Butanthiolat sollte eine sterische Abschirmung der Ladung des Clusters erreicht werden, während Hexanthiolat durch die flexiblen Alkylketten die Anordnung in einem Kristallgitter verhindern sollte. Mit Trifluoroethanthiolat sollte schließlich die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen verringert sowie eine bessere Ladungsverteilung auf den gesamten Cluster erreicht werden. Durch die Kombination mit zahlreichen typischen IL-Kationen wie Imidazolium-, Pyrrolidinium-, Phosphonium- und Sulfonium-Kationen konnte eine Vielzahl unterschiedlicher Salze dargestellt werden. Auf diese Weise konnten mit den *n*-Hexan- und *tert*-Butanthiolato-Clustern lediglich Feststoffe erhalten werden. Hingegen wurden für die Methan- und Trifluoroethanthiolato-Cluster mit Imidazolium-Kationen erstmals ionische Flüssigkeiten auf Basis von Eisen-Schwefel-Clustern dargestellt. Die Synthese des neuen Elektrolyten konnte dabei im Rahmen des Labormaßstabs erfolgreich hochskaliert werden.

Die erhaltenen Substanzen wurden elektrochemisch untersucht, wobei ein besonderer Fokus auf der Reversibilität lag. Für alle Cluster konnten zwei Reduktionen beobachtet werden, die für den *tert*-Butan- und Trifluoroethanthiolato-Cluster reversibel verlaufen. Von besonderem Interesse war auch das Verhalten in IL-Lösung, das ebenfalls detailliert untersucht wurde. Hierbei wurde eine auffällig große Verschiebung zu positiveren Redoxpotentialen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln beobachtet, die auf die starken intermolekularen Wechselwirkungen insbesondere von ionischen Spezies in ILs zurückzuführen ist.

EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] weist mit einer Dichte von 1.55 g/mol die größte molare Konzentration von 1.5 mol/L auf und kann damit die höchste Energiedichte erreichen. Daher wurde dieser potentielle Elektrolyt näher untersucht. Die Viskosität wurde bei Raumtemperatur mit 1800 mPa·s ermittelt, die bei Temperaturerhöhung auf 80 °C schnell auf 120 mPa·s sinkt. Die Viskosität des IL-Elektrolyten ist damit vor allem bei erhöhter Temperatur ausreichend gering, um in einer RFB verwendet werden zu können. Die thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeit liegt bei 150 °C und ist damit ausreichend hoch, um den Einsatz auch bei erhöhter Temperatur zu ermöglichen.

Dieser Elektrolyt wurde mit dem Bromid/Tribromid-Redoxpaar kombiniert, das in Form von EMImBr/Br<sub>3</sub> in ionischen Flüssigkeiten eine Konzentration >3 M erreicht. Mit diesem System kann eine theoretische Energiedichte von 88 Wh/L erreicht werden, die damit die Energiedichte von 1.5 M Vanadium-Elektrolyten um das Dreifache übersteigt. Die Energiedichte ist damit auch 70 % höher als die von neueren 3 M Vanadium-Elektrolyten. Andere, parallel zu dieser Arbeit neuentwickelte Elektrolyte konnten ebenfalls keine derart hohe Energiedichte erreichen, sondern werden von EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]//EMImBr um mindestens 20 % übertroffen.

Dieses System wurde anschließend in einer RFB-Testzelle in EMImNTf<sub>2</sub>-Lösung untersucht. Dabei konnte eine hohe Coulombeffizienz von über 95 % erreicht werden, was die gute Reversibilität des Systems belegt. Die Energieeffizienz liegt bei einem hohen Wert von 70 % bei einer Stromdichte von 1 mA/cm<sup>2</sup>. Lediglich für höhere Stromdichten sinkt die Energieeffizienz ab. Im Gegensatz zu den meisten anderen neuen Elektrolyten wurde EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] dabei mit einer Konzentration von 1 mol/L verwendet und damit in nahezu unverdünnter Form.

Mittels elektrochemischer Impedanz-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Limitierung der Stromdichte zum einen auf die relativ geringe Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen ist. Zum anderen ist die niedrige Ionen-Leitfähigkeit der verwen-
deten Membranen für EMIm-Kationen für einen hohen Zellwiderstand verantwortlich, der die Leistungsdichte der Batterie beschränkt. Der Einsatz von Membranen die für diese Anwendung optimiert sind, verspricht hier eine deutliche Leistungssteigerung.

In dieser Arbeit konnte ein neuer Elektrolyt für RFBs auf Basis einer ionischen Flüssigkeit mit Eisen-Schwefel-Clustern als redoxaktive Komponente synthetisiert und umfangreich charakterisiert werden. In Kombination mit Bromid/Tribromid konnte ein vollständig IL-basiertes RFB-System entwickelt werden, dessen theoretische Energiedichte sowohl konventionelle Vanadium-Elektrolyte als auch die meisten neu entwickelten Elektrolyte übertrifft. Weiterhin wurden eine hohe Coulomb- und Energieeffizienz mit diesem System erreicht. Mittels weiter optimierter Membranen könnte auch höhere Stromdichten und damit eine größere Leistungsdichte erreicht werden.

# **5 Abstract**

Redox-Flow-Batteries (RFBs) could be the basis for a stable supply with electric energy. Therefore they are a key technology in an electrical grid with an increasing intermittent energy production. However, so far the application of RFBs is limited by their low energy density. Thus, the development of new electrolytes with higher energy density is a central topic in RFB research.

In the course of the presented work new electrolytes based on redox-active ionic liquids were developed which are capable of multi-electron transfers. Iron-sulfur cluster [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> were chosen as the redox-active component and were investigated in detail. For this purpose clusters with four different thiolato ligands were synthesized to investigate different mechanisms for the generation of ionic liquids. The small methanethiolato ligand was chosen to minimize van-der-Waals interactions while the *tert*-butanethiolato ligand was supposed to shield the charge of the anionic cluster, thus reducing coulombic interactions. Hexanethiolate was used as ligand in order to prevent effective crystal packing due to the flexible alkyl-chains. Finally the trifluoroethanethiolato ligand was used to prevent hydrogen bonding and to delocalize the charge over the whole cluster. By combining these clusters with common IL-cations, e.g. imidazolium-, phosphonium-, pyrrolidinium- and sulfonium-cations ionic liquids of iron-sulfur clusters were prepared for the first time. While clusters with tert-butane- and *n*-hexanethiolato-ligands gave solid materials, liquids were obtained with methane- and trifluoroethanethiolato ligands and short-chain imidazolium-cations. The synthesis of the electrolyte was successfully scaled up as far as possible on the laboratory scale.

The obtained salts where investigated by cyclic voltammetry focusing on the reversibility of the electron transfers. All clusters showed two reductions of which only the ones of the *tert*-butane- and trifluoroethanethiolato-clusters were found to be reversible. The behavior in IL solution was of special interest and showed an unexpected positive shift of redox potentials compared with organic solvents. This shift can be attributed to the strong intramolecular interaction in ionic liquids especially with charged species. With a density of 1.55 g/mol EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] has the highest molar concentration of the new liquids of 1.5 mol/L therefore reaching the highest energy density. Thus, this potential electrolyte was further investigated. The viscosity was determined at different temperatures ranging from 1800 mPa·s at room temperature to 120 mPa·s at 80 °C. These values are sufficiently low to enable the application of the electrolyte in RFBs especially at elevated temperatures. The thermal behavior of the ionic liquid was investigated to ensure the stability under such conditions and was found to be as high as 150 °C.

The electrolyte was combined with the bromide/tribromide redox couple that can reach concentrations > 3 M when used as EMImBr/Br<sub>3</sub> salt. This system can approach a theoretical energy density of 88 Wh/L and thus shows an improvement over 1.5 M vanadium electrolytes by a factor of three. The energy density is also 70 % higher than for 3 M vanadium electrolytes. In addition most new electrolytes that were described concurrently with this work are exceeded by at least 20 %.

This system was investigated in a RFB test cell in EMImNTf<sub>2</sub> solution. A high coulombic efficiency of >95 % was achieved supporting the high reversibility of the system. The energy density is also on a high level of 70 % when applying a current density of  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Merely at higher current densities the energy efficiency is decreased. In contrast to most elsewhere developed new electrolytes EMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] was investigated at high concentration of 1 mol/L and thus in virtually pure form.

By applying electrochemical impedance spectroscopy it was evaluated that the limited current density can be attributed to the low conductivity of the electrolyte as well as the low ion conductivity for EMIm-cations of the applied membranes. The resulting high cell resistance limits the power density of the battery, however the application of optimized membranes promises a significant performance increase.

In the scope of this work a new electrolytes for RFBs based on ionic liquids with ironsulfur clusters as redox active component were prepared and extensively characterized. In combination with bromide/tribromide a solely IL based RFB system was developed that exhibits a higher energy density than conventional vanadium electrolytes and most new electrolytes. Furthermore high coulombic and energy efficiencies were achieved with this battery.

# **6 EXPERIMENTELLER TEIL**

#### 6.1 Allgemeines

Alle Arbeiten mit Eisen-Schwefel-Clustern wurden unter Verwendung der Schlenktechnik oder in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Dichlormethan, Diethylether und Toluol wurden mittels einer MBraun Lösungsmittteltrocknungsanlage getrocknet und entgast. THF wurde über Natrium-Benzophenonketylradikal destilliert. Acetonitril wurde über CaH<sub>2</sub> destilliert. Methanol wurde entweder über Magnesiummethanolat getrocknet oder als trockenes Methanol (H<sub>2</sub>O < 50 ppm, AcroSeal<sup>TM</sup>) von Acros Organics bezogen. Acetonitril- $d_3$  wurde über Molekularsieb getrocknet und im Hochvakuum überkondensiert.

#### 6.2 Analytische Methoden

#### Cyclovoltammetrie

Die Messungen wurden mit einem BAS 100BW Potentiostaten in einer Glovebox durchgeführt. Dabei wurde als Arbeitselektrode eine Glaskohlenstoffelektrode (3 mm Durchmesser), als Gegenelektrode ein Platindraht und als Pseudoreferenzelektrode ein mit Silberoxid beschichteter Silberdraht verwendet. Die Messungen wurden gegen Ferrocen/Ferrocenium als nachträglich zugegebenem, internem Standard referenziert. Für alle Messungen wurde die automatische IR-Kompensation (internal resistance) verwendet. Messungen bei erhöhter Temperatur wurden durchgeführt, indem ein Probengefäß in einem Kupferblock platziert wurde, welcher von einem vorgeheizten Stickstoffstrom durchströmt wurde.

#### Differenzkalorimetrie

Die Messungen wurden mit einem Netzsch DSC 204 F1 durchgeführt. Dazu wurden ca. 5 mg der Probensubstanz in einer Glovebox in einen Aluminiumtiegel gefüllt und dieser verschlossen. Unmittelbar vor der Messung wurde dieser Tiegel durch eine Nadel perforiert, um während der Messung entstehende Gase austreten lassen zu können. Die Heizrate betrug für alle Messungen 10 K/min. Die Kalibrierung erfolgte gegen die Schmelzenthalpie von Indium.

### Einkristall-Röntgendiffraktometrie

Die Messungen wurden mit einem APEX Einkristall-Diffraktometer von Bruker bzw. mit einem SuperNova Einkristall-Diffraktometer von Oxford Diffraction (Agilent Technologies) mit Mo-K<sub> $\alpha$ </sub>-Strahlung bei 100 K durchgeführt. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit dem Programmpaket SHELXL mit direkten Methoden.<sup>[200]</sup> Die Verfeinerung erfolgte gegen  $F^2$  unter Berücksichtigung aller unabhängigen Reflexe. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, sofern nicht anders angegeben.

#### Elektrochemische Impedanz-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem SP-150-Potentiostaten von BioLogic durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Leerlaufspannung mit einer Anregungsamplitude von 10 mV im Frequenzbereich von  $10^{-2}$  bis  $10^6$  Hz.

#### Elementaranalytik

Die Elementaranalysen wurden durch die Zentrale Elementanalytik der Universität Hamburg durchgeführt. Die Proben der flüssigen Substanzen konnten nicht durch die Zentrale Elementanalytik präpariert werden, sondern wurden in einer Glovebox in die entsprechenden Analysentiegel abgefüllt. Da die benötigte Menge von  $1.0 \pm 0.1$  mg unter diesen Bedingungen nur schwer eingewogen werden konnte, wurden für jede Probe zehn vortarierte Tiegel befüllt.

#### Leitfähigkeit

Die Messungen wurden mit einem Knick Konduktometer 702 mit einer Elektrode von Ingold (C = 10.5) durchgeführt. Die Temperatur der Probe wurde eingestellt, indem das Probengefäß in einem Kupferblock platziert wurde, welcher von einem vorgeheizten Stickstoffstrom durchströmt wurde.

#### NMR-Spektroskopie

Die Messungen wurden mit einem Bruker 7.046 T Magneten (<sup>1</sup>H-Anregungsfrequenz 300 MHz) in Kombination mit einer RS<sup>2</sup>D NMR-Cube-Konsole durchgeführt. <sup>1</sup>H und

<sup>13</sup>C NMR-Spektren wurden gegen die Resonanz der Restprotonen des deuterierten Lösungsmittels referenziert. <sup>19</sup>F NMR-Spektren wurden gegen Trifluoroessigsäure als externem Standard (-76.55 ppm) referenziert. <sup>31</sup>P NMR-Spektren wurden gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) als externem Standard (0.0 ppm) referenziert. Multipletts sind mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, m: Multiplett. Signale, die aufgrund paramagnetischer Linienverbreiterung nicht die erwartete Aufspaltung zeigen wurden mit dem Zusatz "–*b*" bezeichnet. Die <sup>1</sup>H NMR-Resonanzen der Thiolato-Liganden sind stets stark verbreitert, daher wird bei den spektroskopischen Daten nicht gesondert auf diese Signalform hingewiesen. Kopplungskonstanten beziehen sich soweit nicht anders angegeben auf <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H-Kopplungen.

#### **Rheologische Messungen**

Die Messungen wurden mit einem TA Instruments AR-G2 Rheometer mit einer Kegel-Platte-Geometrie aufgenommen. Die Temperatur wurde über die integrierte beheizbare Grundplatte reguliert. Die Messungen wurden an Luft durchgeführt, sodass für die Dauer der Messung von 30-60 Minuten die Probe teilweise der Atmosphäre ausgesetzt war, wobei der gemessene Teil der Substanz durch das überschüssige Material abgeschirmt wurde (3.2.3 und Abbildung 37).



Abbildung 37: Abbildung der Messapparatur der rheologischen Messungen.

#### Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie (TGA-MS)

Die Messungen wurden mit einem Netzsch STA/TG 449F3 in Kombination mit einem Netzsch QMS 403 Aëolos Quadrupol Massenspektrometer durchgeführt. Als Trägergas wurde Argon verwendet. Für die Messung wurden in einer Glovebox Korundtiegel mit der Probensubstanz befüllt. Die Tiegel wurden beim Einsetzen in das Messgerät kurzzeitig der Atmosphäre ausgesetzt. Die Heizrate betrug bei allen Messungen 10 K/min.

#### 6.3 Redox-Flow-Batterie-Messungen

Die Messungen wurden in einer Micro Flow Cell von ElectroCell durchgeführt. Die Elektrolytlösungen wurden dabei mit einer Flussgeschwindigkeit von ca. 1 L/h mittels einer Schlauchpumpe 131900 von DESAGA durch die Zelle gepumpt (Abbildung 26). Dabei wurden Schläuche aus Silikon und PTFE verwendet. Als Elektroden wurden Kohlenstofffilze (GFD2.5EA und KFD4.6EA) von SGL Carbon mit einer geometrischen Fläche von 10 cm<sup>2</sup> verwendet, die vor der Verwendung für 4 h bei 400 °C an Luft vorbehandelt wurden. Diese Elektroden wurden durch Graphitplatten kontaktiert und standen in direktem Kontakt mit der Membran. Zur Trennung der beiden Halbzellen wurden Kationenaustauschmembranen F-950, F-10100 und F-14100 auf Perfluorosulfonsäure-Basis in unterschiedlichen Stärken (50  $\mu$ m und 2 × 100  $\mu$ m) von FuMATech verwendet. Die Membran wurde vor der Verwendung mit einer methanolischen Lösung von EMImNTf<sub>2</sub> (30 % v/v) für 3 h vorbehandelt und anschließend Methanol in einem warmen Luftstrom (ca. 50 °C) entfernt. Für Messungen bei erhöhter Temperatur wurden zwei separate Kompartimente der Zelle auf der Rückseite der Elektroden mit einem vorgeheizten Stickstoffstrom (ca. 80 °C) durchspült und die Temperatur an der Außenseite der Graphitplatten gemessen. Zusätzlich wurden die Elektrolyttanks mit einem Heizbad auf die entsprechende Temperatur erwärmt. Es wurden Volumina von 20 mL für die 0.1 M Lösung verwendet und 10 mL für die 1.0 M Lösung. Die Elektrolyte in den Tanks wurden während der gesamten Messung unter einer Stickstoffatmosphäre gehalten. Die Messungen wurden mit einem Autolab PGSTAT101 Potentiostaten von Metrohm durchgeführt.

#### 6.4 Synthesen

### 6.4.1 Thiol-Verbindungen

#### Natriummethanthiolat

Natriummethanthiolat wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>[201]</sup> Die Reaktionsführung bei großen Reaktionsansätzen (> 1 mol) hängt davon ab, wie das eingesetzte Natrium präpariert wurde. Bei geringer Größe der Natriumoberfläche musste die Reaktionslösung erhitzt werden, während bei größerer Oberfläche die Lösung gekühlt werden musste. Bei einer Ansatzgröße von 10 mol Na wurde eine Ausbeute von 695 g (99 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O):  $\delta$  = 1.82 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>) ppm.

#### 2,2,2-Trifluoroethylmethansulfonat

2,2,2-Trifluoroethylmethansulfonat wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>[85]</sup> Für Synthesen mit einer Größe von 0.5-5.0 mol Trifluoroethanol wurde die Lösungsmittel so reduziert, dass das Gesamtvolumen der Reaktionslösung auf 4 L begrenzt war. Außerdem erfolgte das Zutropfen von Methansulfonsäurechlorid über einen Zeitraum von mehreren Stunden unter kräftigem Rühren mittels KPG-Rührer, um ein Aufheizen der Reaktionslösung zu verhindern. Vor dem Waschen der Reaktionslösung wurde ausgefallenes Et<sub>3</sub>NHCl abfiltriert. Bei einer Ansatzgröße von 5 mol CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH wurden 765 g (86 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

#### Benzyl-2,2,2-Trifluoroethylthioether

Benzyl-2,2,2-Trifluoroethylthioether wurde in Abwandlung einer bekannten Vorschrift dargestellt.<sup>[86]</sup> Zu 765 g (4.29 mol) 2,2,2-Trifluoroethylmethansulfonat und 586 g (4.72 mol) Benzylthiol wurde eine wässrige Lösung von 206 g (5.15 mol, 22 % w/w) NaOH und 15 g (26.6 mmol) P<sub>66614</sub>Br gegeben und das Reaktionsgemisch für 31 h bei 70 °C mittels KPG-Rührer gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase abgetrennt, zwei Mal mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Die organische Phase wurde anschließend destilliert (27 mbar, 96 °C) und das Destillat für 16 h mit 100 g KOH gerührt. Die Suspension wurde filtriert und 623 g (74 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

#### 2,2,2-Trifluoroethanthiol

2,2,2-Trifluoroethanthiol wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>[81]</sup> Bei einer Ansatzgröße von 1 mol 2,2,2-Trifluoroethylbenzylthioether wurden 86.9 g (75 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.

## 6.4.2 Tetramethylammonium-Salze (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SR)<sub>4</sub>]

## (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>] (TMA[S<sup>t</sup>Bu])

Die Verbindung wurde gemäß der Vorschrift von Christou und Garner dargestellt.<sup>[69]</sup>

### (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>] (TMA[SMe])

Analog zu einer bekannten Vorschrift<sup>[69]</sup> für die Synthese mit anderen Thiolaten wurde zu einer mittels KPG-Rührer gerührten Lösung von 28.4 g (400 mmol) NaSCH<sub>3</sub> in 400 mL Methanol 16.2 g (100 mmol) FeCl<sub>3</sub> in 100 mL Methanol gegeben, woraufhin sich die Lösung sofort schwarz färbte und ein schwarzer Feststoff ausfiel. Nach Zugabe von 3.20 g (100 mmol) Schwefel löste sich der Feststoff, wobei eine intensive Braunfärbung beobachtet wurde. Die Lösung wurde für weitere 16 h gerührt, anschließend filtriert und zum Filtrat 11.6 g (75.0 mmol) Me<sub>4</sub>NBr gegeben. Der gebildete schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem MeCN umkristallisiert. Das Produkt wurde als schwarze Nadeln mit einer Ausbeute von 7.7 g (39 %) erhalten.

Bei größeren Reaktionsansätzen (> 1 mol NaSCH<sub>3</sub>) wurden die Filtrate auf ca. die Hälfte des Volumens eingeengt, wodurch zusätzliche Fraktionen des Produkts erhalten wurden. Dadurch konnte die Ausbeute auf einem ähnlichen Wert gehalten werden.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus warmen MeCN erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.95 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>) 3.14 (s, 24H, Me<sub>4</sub>N) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 64.32 (s, Me<sub>4</sub>N) ppm. (Die Methanthiolato<sup>13</sup>C NMR-Resonanz konnte aufgrund zu geringer Löslichkeit der Substanz und paramagnetischer Linienverbreiterung nicht detektiert werden.)

Die <sup>1</sup>H NMR-Verschiebung der SCH<sub>3</sub>-Gruppe stimmt mit der in der Literatur berichteten Verschiebung anderer [SMe]-Salze überein<sup>[56]</sup>

#### **Alternative Synthese:**

Zu einer Lösung von 105 g (1.5 mol) NaSCH<sub>3</sub> und 132 g (1 mol) Na<sub>2</sub>S · 3 H<sub>2</sub>O in 1 L MeOH wurden unter Rühren mittels KPG-Rührer eine Lösung von 162 g (1 mol) FeCl<sub>3</sub> gegeben und die nun intensiv braune Lösung für weitere 18 h gerührt. Anschließend wurde die Suspension filtriert und zum Filtrat 54.8 g (0.5 mol) Me<sub>4</sub>NCl gegeben. Der gebildete schwarze Niederschlag wurde abfiltriert und aus heißem MeCN umkristallisiert. Die überstehende Lösung wurde eingeengt und erneut umkristallisiert, um eine zweite Fraktion zu erhalten. Das Produkt wurde als schwarze Nadeln mit einer Ausbeute von 48.2 g (28 %) erhalten.

#### (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>] (TMA[Stfe])

Zu einer Suspension von 10.3 g (15.0 mmol) TMA[SMe] in 50 mL THF wurden 8.71 g (75.0 mmol) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH gegeben und die Lösung für 16 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die warme Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum vollständig eingeengt. Es wurden 37.8 g (89 %) eines kristallinen schwarzen Feststoffs erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation aus warmen THF erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.11 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.08 (s, 24H, Me<sub>4</sub>N) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.4 (q, <sup>1</sup>J(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=278 Hz, CF<sub>3</sub>), 114.9 (s, SCH<sub>2</sub>), 59.3 (s, Me<sub>4</sub>N) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -59.0 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 20.01 | 3.36 | 2.92 | 26.71 |
| Gemessen:         | 20.01 | 3.44 | 2.98 | 26.83 |

## (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>] (TMA[SHex])

Zu einer Lösung von 6.89 g (10.0 mmol) TMA[SMe] in 120 mL MeCN wurden 5.91 g (50.0 mmol) CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH gegeben und die Lösung für 16 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die warme Lösung wurde filtriert, zum Filtrat 300 mL Et<sub>2</sub>O gegeben und die Lösung auf -30 °C gekühlt, woraufhin sich ein schwarzer Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 37.8 g (89 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.91 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.10 (s, 24H, (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.91 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.39 (s, 16H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>*J*=5.9 Hz, 12H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 108.2 (SCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 63.4 ((CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N), 34.7 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.5 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Zuordnung der Signale der SHex-Gruppe erfolgte anhand der Stärke ihrer paramagnetischen Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Thiol.

## 6.4.3 (IL)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]

Die Salze wurden entweder analog zur Synthese von TMA[SMe] erhalten oder durch Kationenmetathese ausgehend von TMA[SMe] und zwei Äquivalenten des entsprechenden IL-Halogenidsalzes. Dazu wurden beispielsweise 344 mg (0.5 mmol) TMA[SMe] und 1 mmol ILX (X=Cl, Br, I) in 5 mL MeCN gelöst und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und drei Mal mit je 1 mL MeCN gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Der Rückstand des Filtrats wurde anschließend 2 Mal mit 3 mL eines Gemischs von THF und MeCN (1:1–3:1, abhängig vom aliphatischen Charakter des Kations) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Extrakt wurde das Produkt erhalten. Für die Synthese der IL-Cluster wurden als Edukte EMImBr, BMImCl, HMImBr, HDMImI, DDMImCl, BMPyrBr, P1444MeSO4, P44414Cl, P66614Br und P8888Br verwendet.

## (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]

Es wurden 369 mg (97 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 15.47 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 8.79 (s, 2H, C<sub>2Im</sub>-H), 7.41 (s, 2H, C<sub>4Im</sub>-H), 7.36 (s, 2H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.19 (q-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.51 (t-*b*, 6H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 143.4 (C<sub>Im</sub>-2), 128.6 (C<sub>Im</sub>-4), 126.8 (C<sub>Im</sub>-5), 105.8 (s, SCH<sub>3</sub>),52.2 (NCH<sub>2</sub>), 46.0 (NCH<sub>3</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>**C**H<sub>3</sub>) ppm.

Schmelzpunkt: -42 °C.

## (BMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]

Es wurden 368 mg (90 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.95 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 8.66 (s, 2H, C<sub>2Im</sub>-H), 7.37 (s, 2H, C<sub>4Im</sub>-H), 7.34 (s, 2H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.14 (t-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.84 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>*J*=7.3 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 143.1 (C<sub>Im</sub>-2), 128.2 (C<sub>Im</sub>-4), 126.7 (C<sub>Im</sub>-5), 102.8 (SCH<sub>3</sub>), 55.7 (NCH<sub>2</sub>), 45.2 (NCH<sub>3</sub>), 35.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.9 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 15.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Schmelzpunkt: -39 °C.

## (HMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]

Es wurden 433 mg (96 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 15.22 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 8.64 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.37 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.34 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.12 (t-*b*, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.87 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.33 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (t-*b*, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 144.7 (C<sub>Im</sub>-2), 129.5 (C<sub>Im</sub>-4), 128.0 (C<sub>Im</sub>-5), 103.4 (SCH<sub>3</sub>), 57.8 (NCH<sub>2</sub>), 48.1 (NCH<sub>3</sub>), 34.0 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 33.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.2 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.7 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Schmelzpunkt: -41 °C.

## (HDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]:

Es wurden 438 mg (97 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 15.04 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 7.27 (m, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.03 (tb, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.53 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 1.80 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t-b, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 145.8 (C<sub>Im</sub>-2), 127.8 (C<sub>Im</sub>-4), 125.8 (C<sub>Im</sub>-5), 103.8 (SCH<sub>3</sub>), 53.5 (NCH<sub>2</sub>), 42.9 (NCH<sub>3</sub>), 32.8 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.4 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.0 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.0 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 16.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.3 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), ppm.

Schmelzpunkt: -32 °C.

## (DDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]:

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[SMe] mit einer Ansatzgröße von 10 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 360 mg (11 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.82 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 7.31 (s, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.03 (tb, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.54 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 1.78 (s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 56H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.89 (t-b, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 145.1 (C<sub>Im</sub>-2), 125.1 (C<sub>Im</sub>-4, C<sub>Im</sub>-5), 101.7 (SCH<sub>3</sub>), 52.2 (NCH<sub>2</sub>), 33.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 30.5 N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 28.1 N(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>), 23.8 N(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>), 14.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.7 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), ppm.

Schmelzpunkt: 112 °C.

## (BMPyr)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]:

Es wurden 305 mg (74 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN): *δ* = 14.98 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 3.44 (t-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>), 3.24 (t-*b* 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>), 2.98 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.19 (t-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.39 (m, 4H, Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)), 0.90 (t-*b*, 6H, Bu-C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 102.5 (SCH<sub>3</sub>), 71.17 (Pyr-NCH<sub>2</sub>), 69.9 (Bu-NCH<sub>2</sub>), 56.8 (NCH<sub>3</sub>), 29.2 (Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.0 (Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.3 Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16.4 (Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

## (P<sub>1444</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]:

Bei einer Ansatzgröße von 1 mmol TMA[SMe] wurden 600 mg (62 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.87 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>), 1.72 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>1</sup>H)=13.5 Hz, 6H, PCH<sub>3</sub>), 1.48 (m, 24H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>*J*=6.5 Hz, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 101.9 (SCH<sub>3</sub>), 26.4 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.7 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.8 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.0 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.4 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=49.0 Hz, PCH<sub>2</sub>), 15.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 10.6 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=51.7 Hz, PCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 32.7 ppm.

### (P44414)2[Fe4S4(SMe)4]:

Bei einer Ansatzgröße von 1 mmol TMA[SMe] wurden 1.15 g (86 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.85 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 2.08 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 32H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 44H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 18H, Bu-C**H**<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.8 Hz, 6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 101.8 (SCH<sub>3</sub>), 33.8 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=14.7 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>), 31.1-30.8 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>) 30.5 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>), 27.3 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.3 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.4 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.4 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.6 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.2 Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>), 24.4 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.1 Hz, PH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.3 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.5 Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 24.0 P(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>), 15.9 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) 15.3 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 34.3 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | S     |
|-------------------|-------|------|-------|
| Berechnet:        | 50.22 | 9.33 | 19.15 |
| Gemessen:         | 50.38 | 9.18 | 15.62 |

Schmelzpunkt: 105 °C.

## (P66614)2[Fe4S4(SMe)4]

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[SMe] mit einer Ansatzgröße von  $10 \text{ mmol FeCl}_3$  durchgeführt. Es wurden 2.0 g (53 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  = 14.64 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 2.16 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.55-1.15 (m, 96H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>12</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>*J*=6.1 Hz, 24H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 102.5 (SCH<sub>3</sub>), 33.2, 33.0, 32.9, 32.8, 30.9, 30.8 30.7, 30.7, 30.5, 30.4, 23.9, 23.8 23.7 23.0, 15.2 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 34.2 ppm.

Schmelzpunkt: 105 °C.

## (P8888)2[Fe4S4(SMe)4]

Bei einer Ansatzgröße von 1 mmol TMA[SMe] wurden 1.20 g (80 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.86 (s, 12H, SCH<sub>3</sub>), 2.05 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 32H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 64H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>*J*=6.1 Hz, 24H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 102.6 (SCH<sub>3</sub>), 33.3 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=16.4 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 30.6 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.6 (m, PCH<sub>2</sub>, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 15.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>)

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 35.5 ppm.

## $(IL)_2[Fe_4S_4(S^tBu)_4]$

Die Salze wurden entweder analog zur Synthese von TMA[S<sup>t</sup>Bu] erhalten oder durch Kationenmetathese ausgehend von TMA[S<sup>t</sup>Bu] und zwei Äquivalenten eines entsprechenden IL-Halogenidsalzes. Dazu wurden 449 mg (0.5 mmol) TMA[S<sup>t</sup>Bu] und 1 mmol ILX (X=Cl, Br, I) in 10 mL MeCN gelöst und für 10 min gerührt. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde anschließend zwei Mal mit einem Lösungsmittelgemisch aus MeCN und THF bzw. Et<sub>2</sub>O extrahiert (abhängig vom aliphatischen Charakter des Kations). Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Extrakt wurde das Produkt erhalten. Für die Synthese der IL-Cluster wurden als Edukte EMImBr, BMImCl, HMImBr, HDMImI, DDMImCl, BMPyrBr, P<sub>1444</sub>MeSO<sub>4</sub>, P<sub>44414</sub>Cl, P<sub>66614</sub>Br, P<sub>8888</sub>Br und EtS<sub>3</sub>I verwendet.

## (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]

Durch Kationenmetathese ausgehend von TMA[S<sup>t</sup>Bu] wurden 330 mg (71 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 9.14 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.40 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.35 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.21 (q-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.89 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 36H, S<sup>*t*</sup>Bu), 1.5 (t-*b*, 6H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 141.4 (C<sub>Im</sub>-2), 127.5 (C<sub>Im</sub>-4), 125.6 (C<sub>Im</sub>-5), 108.1 (s, SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.4 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 51.4 (NCH<sub>2</sub>), 45.0 (NCH<sub>3</sub>), 19.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Schmelzpunkt: 167 °C.

## (BMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 150 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 21.6 g (58 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 9.14 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.78 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.71 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.17 (t-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.58 (s, 36H, S<sup>*t*</sup>Bu), 1.78 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.28 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>*J*=7.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 140.9 (C<sub>Im</sub>-2), 126.9 (C<sub>Im</sub>-4), 125.3 (C<sub>Im</sub>-5), 108.0 SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.3 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 54.9 (NCH<sub>2</sub>), 43.9 (NCH<sub>3</sub>), 34.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.4 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 14.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 38.95 | 6.74 | 5.68 | 25.99 |
| Gemessen:         | 38.83 | 6.66 | 5.95 | 25.95 |

Schmelzpunkt: 153 °C.

### $(HMIm)_2[Fe_4S_4(S^tBu)_4]$

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 10 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 570 mg (22 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.59 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.38 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.35 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.14 (t-*b*, NCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 1.86 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (t-*b*, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 140.7 (C<sub>Im</sub>-2), 126.9 (C<sub>Im</sub>-4), 125.3 (C<sub>Im</sub>-5), 108.2 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.5 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55.1 (NCH<sub>2</sub>), 43.8 (NCH<sub>3</sub>), 32.7 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 31.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 23.5 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 14.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 41.46 | 7.15 | 5.37 | 24.59 |
| Gemessen:         | 41.55 | 7.08 | 5.76 | 24.16 |

## (HDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 15 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 800 mg (20 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.27 (m, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.03 (t, <sup>3</sup>*J*=7.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.71 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 36H, S<sup>*t*</sup>Bu), 2.51 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t-*b*, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 145.7 (C<sub>Im</sub>-2), 126.7 (C<sub>Im</sub>-4), 124.7 (C<sub>Im</sub>-5), 108.1 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.5 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 52.3 (NCH<sub>2</sub>), 41.2 (NCH<sub>3</sub>), 32.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 31.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.7 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 42.62 | 7.34 | 5.23 | 23.95 |
| Gemessen:         | 42.39 | 7.31 | 5.34 | 23.62 |

#### $(DDMIm)_2[Fe_4S_4(S^tBu)_4]$

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 15 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 3.83 g (71 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 7.30 (s, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.02 (t, <sup>3</sup>*J*=7.1 Hz, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.67 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.53 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 8H, NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.28 (m, 56H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.3 Hz, 12H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 144.9 (C<sub>Im</sub>-2), 123.7 (C<sub>Im</sub>-4, C<sub>Im</sub>-5), 108.2 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.4 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 50.8 (NCH<sub>2</sub>), 32.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.0 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.4 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 30.1 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 29.8 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 27.5 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>), 23.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>), 14.6 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 53.54 | 9.13 | 3.90 | 17.87 |
| Gemessen:         | 53.38 | 9.03 | 3.99 | 17.72 |

#### $(BMPyr)_2[Fe_4S_4(S^tBu)_4]$ :

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 10 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 840 mg (23 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.45 (t-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>), 3.25 (t-*b*, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>), 2.99 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), ), 2.68 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.19 (m-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.76 (t-*b*, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>2</sub>), 1.39 (m-*b*, 4H, Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)), 0.98 (t, <sup>3</sup>*J*=7.1 Hz, 6H, Bu-C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 106.1 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 65.0 (Pyr-NCH<sub>2</sub>), 64.1 (Bu-NCH<sub>2</sub>), 62.3 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 49.5 (NCH<sub>3</sub>), 25.6 (Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.3 (Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 19.9 Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 13.8 (Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

## (P<sub>1444</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]:

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 10.0 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 100 mg (4 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.68 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.08 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>), 1.75 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>1</sup>H)=13.4 Hz, 6H, PCH<sub>3</sub>), 1.50 (m, 24H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>*J*=6.9 Hz, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 108.1 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.3 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 25.4 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.7 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.8 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.3 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.4 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=49.2 Hz, PCH<sub>2</sub>), 14.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 7.9 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=5.5 Hz, PCH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 32.6 ppm.

## (P<sub>44414</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]:

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 20 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 1.13 g (15 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.68 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.08 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.50 (m, 32H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (m, 44H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>10</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 18H, Bu-C**H**<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.8 Hz, 6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 29.0, 22.7, 17.4, 13.3 ppm. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz konnten keine weiteren Signale detektiert werden und keine Zuordnung vorgenommen werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 34.5 ppm.

## (P66614)2[Fe4S4(S<sup>t</sup>Bu)4]

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 15 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 4.85 g (77 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.67 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.08 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.60-1.20 (m, 96H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>12</sub>), 0.91 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 24H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 102.5 (SCH<sub>3</sub>), 32.3, 32.0, 31.0, 30.6, 30.3, 30.3, 30.0 23.6, 23.4, 23.0, 22.9, 21.9, 21.3, 14.7 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 14.6 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 35.6 ppm.

## (P8888)2[Fe4S4(S<sup>t</sup>Bu)4]

Die Synthese wurde analog zur Darstellung von TMA[S<sup>t</sup>Bu] mit einer Ansatzgröße von 15 mmol FeCl<sub>3</sub> durchgeführt. Es wurden 2.50 g (40 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.67 (s, 36H, S<sup>t</sup>Bu), 2.05 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.44 (m, 32H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.30 (s, 64H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 24H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 108.3 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.7 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.9, (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 32.8 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=16.0 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.3 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.7 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 23.3 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=3.7 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.4 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.3, PCH<sub>2</sub>), 14.8 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 35.5 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н     | S     |
|-------------------|-------|-------|-------|
| Berechnet:        | 57.33 | 10.34 | 15.30 |
| Gemessen:         | 57.28 | 10.23 | 14.93 |

## (Et<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]:

Durch Kationenmetathese wurde ausgehend von 1 mmol TMA[S<sup>t</sup>Bu] 600 mg (62 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten. Das Produkt zersetzt sich in Lösung innerhalb von Stunden unter Bildung von Et<sub>2</sub>S und EtS<sup>t</sup>Bu. Diese Zersetzungsprodukte können auch bereits bei schneller Probenpräparation und -messung im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum in Spuren beobachtet werden.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 3.43 (q-*b*, 12H, SCH<sub>2</sub>), 2.67 (s, 36H, S<sup>*t*</sup>Bu), 1.52 (t-*b*, 18H, SCH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 108.6 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.6 (SC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 37.6, (SCH<sub>2</sub>), 12.4 (d SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Signale für Et<sub>2</sub>S und EtS<sup>t</sup>Bu:

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 2.51 (q, 6H, SCH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 9H, S<sup>t</sup>Bu), 1.52 (t, 9H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## 6.4.4 (IL)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Die Salze von [SHex] wurden durch Kationenmetathese ausgehend von TMA[SHex] und zwei Äquivalenten des entsprechenden IL-Halogenidsalzes erhalten. Dazu wurden 513 mg (530 µmol) TMA[SHex] und 1.06 mmol ILX (X=Cl, Br, I) in 10 mL MeCN gelöst, für 10 min gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde zwei Mal mit einem Lösungsmittelgemisch aus THF und Et<sub>2</sub>O extrahiert (1:1 - 1:5, abhängig vom aliphatischen Charakter des Kations). Nach Entfernen der Lösungsmittel des Extrakts wurde das Produkt erhalten. Für die Synthese der IL-Cluster wurden als Edukte EMImBr, BMImCl, HMImBr, HDMImI, DDMImCl, BMPyrBr, P<sub>1444</sub>MeSO<sub>4</sub>, P<sub>44414</sub>Cl, P<sub>66614</sub>Br, und P<sub>8888</sub>Br verwendet.

## (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 395 mg (71 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.84 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.56 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.37 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.32 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.17 (q-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.25 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49 (t-*b*, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1.39 (s, 16H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (s, 12H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 142.9 (C<sub>Im</sub>-2), 128.3 (C<sub>Im</sub>-4), 126.4 (C<sub>Im</sub>-5), 107.5 (SCH<sub>2</sub>), 66.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.2 (NCH<sub>2</sub>), 46.0 (NCH<sub>3</sub>), 34.7 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 20.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

### (BMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 446 mg (77 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.90 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.47 (s, 2H, C<sub>2Im</sub>-H), 7.35 (s, 2H, C<sub>4Im</sub>-H), 7.32 (s, 2H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.12 (t-*b*, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.82 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50-1.25 (m, 20H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.95 (m, 18H N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3f</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 142.5 (C<sub>Im</sub>-2), 128.2 (C<sub>Im</sub>-4), 126.7 (C<sub>Im</sub>-5), 107.9 (SCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.8 (NCH<sub>2</sub>), 45.3 (NCH<sub>3</sub>), 35.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 22.1 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 15.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.4 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

### (HMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 596 mg (97 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.85 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.58 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.36 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.33 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.13 (t-*b*, NCH<sub>2</sub>), 3.85 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 12H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 28H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.89 (m, 18H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 142.3 (C<sub>Im</sub>-2), 128.0 (C<sub>Im</sub>-4), 126.5 (C<sub>Im</sub>-5), 107.3 (SCH<sub>2</sub>), 66.4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.9 (NCH<sub>2</sub>), 45.0 (NCH<sub>3</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 33.4 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.9 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.2 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 24.0 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.4 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 15.3 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

#### (HDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 464 mg (74 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.84 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 7.25 (m, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.01 (t, <sup>3</sup>*J*=6.9 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.69 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.50 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.89

(s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.75 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 16H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.32 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.91 (m, 18H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 145.8 (C<sub>Im</sub>-2), 127.0 (C<sub>Im</sub>-4), 125.1 (C<sub>Im</sub>-5), 108.1 (SCH<sub>2</sub>), 66.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 52.9 (NCH<sub>2</sub>), 41.7 (NCH<sub>3</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.8 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.2 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 28.0 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.9 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3, 15.2, 15.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), (N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## (DDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 458 mg (56 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.83 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 7.28 (s, 4H, C<sub>4Im</sub>-H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.01 (t, <sup>3</sup>*J*=7.1 Hz, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.51 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.90 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.76 (s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 16H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 56H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.89 (m, 24H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 145.2 (C<sub>Im</sub>-2), 127.6 (C<sub>Im</sub>-4, C<sub>Im</sub>-5), 105.2 (SCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 55.9 (NCH<sub>2</sub>), 35.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 33.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.0 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.1 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 30.9 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 30.5 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 29.4 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.7 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 14.6 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## (BMPyr)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 472 mg (81 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.90 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.42 (s, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>), 3.22 (t-*b*, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>), 2.96 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), ), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.18 (s, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.91 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.74 (m, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40 (m, 20H, Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.92 (m, 18H, Bu-CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 107.3 (SCH<sub>2</sub>), 70.9 (Pyr-NCH<sub>2</sub>), 69.9 (Bu-NCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 56.1 (NCH<sub>3</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 29.2 (Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.8 (Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.3 Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 16.0 (Bu-CH<sub>3</sub>), 15.4 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

## (P1444)2[Fe4S4(SHex)4]

Es wurden 140 mg (22 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 13.1 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 20 H, PCH<sub>2</sub>, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.94 (s, 14H, PCH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.57 (s, 12H, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43 (m, 28H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.02 (t-*b*, 18H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 0.94 (m, 12H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 106.8 (SCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 28.4-27.6 (m, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 16.2 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm. Die Resonanz von PCH<sub>3</sub> konnte nicht detektiert werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 32.8 ppm.

## (P44414)2[Fe4S4(SHex)4]

Es wurden 558 mg (69 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.90 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.27 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.07 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.88 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.30 (m, 48H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 40H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>), 0.95 (m, 18H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 106.5 (SCH<sub>2</sub>), 66.6 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.8 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 31.6, 31.2, 30.9 30.8 30.7, 30.4 27.7, 28.7, 27.7, 27.5, 26.9, 24.6 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.7, 16.4 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) 15.1 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 14.7(P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 35.2 ppm.

## (P<sub>66614</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]

Es wurden 345 mg (36 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.90 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.06 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.20 (m, 112H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.91 (m, 36H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 106.8 (SCH<sub>2</sub>), 66.4 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.1, 34.7, 34.6, 33.6, 32.9, 31.5, 31.1, 30.8, 30.7, 30.6, 30.3, 27.8, 27.1, 24.5, 24.1, 23.6, 15.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) 14.6(P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

### <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ): $\delta$ = 35.1 ppm.

## (P8888)2[Fe4S4(SHex)4]

Es wurden 816 mg (86 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.80 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.04 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.91 (s, 8H, S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60-1.20 (m, 112H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.94 (m, 36H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, THF-*d*<sub>8</sub>):  $\delta$  = 106.8 (SCH<sub>2</sub>), 66.5 (SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 35.2 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 34.9 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 34.7 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=14.4 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.3, (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 31.3 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.8 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 26.5 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.2, PCH<sub>2</sub>), 24.7 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 23.9 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3 (S(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 14.9 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, THF- $d_8$ ):  $\delta$  = 34.9 ppm.

## 6.4.5 (IL)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Die Salze wurden durch Kationenmetathese ausgehend von TMA[Stfe] und zwei Äquivalenten eines entsprechenden IL-Halogenidsalzes dargestellt. Dazu wurden beispielsweise 480 mg (0.5 mmol) TMA[Stfe] und 1 mmol ILX (X=Cl, Br, I) in 5 mL MeCN gelöst und für 15 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und drei Mal mit je 1 mL MeCN gewaschen. Die Filtrat-Fraktionen wurden im Vakuum vollständig eingeengt. Der Rückstand des Filtrats wurde anschließend 2 Mal mit 3 mL eines Gemischs von THF und MeCN (1:1 – 3:1, abhängig vom aliphatischen Charakter des Kations) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels vom Extrakt wurde das Produkt erhalten. Für die Synthese der IL-Cluster wurden als Edukte EMImBr, BMImCl, HMImBr, HDMImI, DDMImCl, BMPyrBr, P1444MeSO4, P44414Cl, P66614Br, P8888Br und EtS3I verwendet.

## (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Ausgehend von 41.9 g (43.6 mmol) TMA[Stfe] wurden 37.8 g (84 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.14 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.50 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.37 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.32 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.16 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.47 (t, <sup>3</sup>*J*=7.0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.1 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=267 Hz, CF<sub>3</sub>), 139.4 (C<sub>Im</sub>-2), 126.6 (C<sub>Im</sub>-4), 124.9 (C<sub>Im</sub>-5), 113.9 (s, SCH<sub>2</sub>), 49.1 (NCH<sub>2</sub>), 41.4 (NCH<sub>3</sub>), 18.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    | S     |
|-------------------|-------|------|------|-------|
| Berechnet:        | 23.22 | 2.92 | 5.42 | 24.80 |
| Gemessen:         | 23.44 | 2.94 | 5.80 | 24.61 |

Schmelzpunkt: -45 °C.

#### (BMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Es wurden 488 mg (90 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.06 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.50 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.35 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.32 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.12 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 4H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.94 (t, <sup>3</sup>*J*=7.0 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.2 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=267 Hz, CF<sub>3</sub>), 141.5 (C<sub>Im</sub>-2), 127.7 (C<sub>Im</sub>-4), 126.2 (C<sub>Im</sub>-5), 114.8 (SCH<sub>2</sub>), 55.2 (NCH<sub>2</sub>), 44.0 (NCH<sub>3</sub>), 34.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.7 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -58.3 ppm.

Schmelzpunkt: -50 °C.

#### (HMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Es wurden 491 mg (86 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.11 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 8.46 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.36 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.32 (s, 2H, C<sub>51m</sub>-H), 4.11 (q, *J* = 6.6 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.83 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.83 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.31 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.1 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.0 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=268 Hz), CF<sub>3</sub>), 139.6 (C<sub>Im</sub>-2), 126.7 (C<sub>Im</sub>-4), 125.3 (C<sub>Im</sub>-5), 114.2 (SCH<sub>2</sub>), 53.6 (NCH<sub>2</sub>), 41.4 (NCH<sub>3</sub>), 32.5 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 32.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.5 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.8 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

Schmelzpunkt: -50 °C.

## (HDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Es wurden 587 mg (97 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.06 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 7.24 (s, 2H, C<sub>4Im</sub>-H), 7.24 (s, 2H, C<sub>5Im</sub>-H), 4.02 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.70 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.51 (s, 6H, C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>*J*=6.2 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.0 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=274 Hz), CF<sub>3</sub>), 145.6 (C<sub>Im</sub>-2), 125.6 (C<sub>Im</sub>-4), 124.1 (C<sub>Im</sub>-5), 114.1 (SCH<sub>2</sub>), 51.9 (NCH<sub>2</sub>), 40.0 (NCH<sub>3</sub>), 32.7 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 31.7 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27.6 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.9 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 15.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 14.3 (C<sub>2Im</sub>CH<sub>3</sub>), ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | Ν    |
|-------------------|-------|------|------|
| Berechnet:        | 30.68 | 4.29 | 4.77 |
| Gemessen:         | 31.20 | 4.49 | 5.11 |

Schmelzpunkt: -49 °C.

## (DDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Es wurden 520 mg (68 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.07 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 7.28 (s, 4H, C<sub>41m</sub>-H, C<sub>51m</sub>-H), 4.01 (t-*b*, 8H, NCH<sub>2</sub>), 2.52 (s, 6H, C<sub>21m</sub>CH<sub>3</sub>), 1.76 (s, 8H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.28 (s, 56H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>), 0.89 (t-*b*, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.0 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=261 Hz), 145.1 (C<sub>Im</sub>-2), 125.6 (C<sub>Im</sub>-4, C<sub>Im</sub>-5), 114.7 (SCH<sub>2</sub>), 52.7 (NCH<sub>2</sub>), 33.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 32.1 N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.9

N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.8 N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 30.7 N(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 28.3 N(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>), 23.9 N(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>2</sub>), 15.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.1 (C<sub>21m</sub>CH<sub>3</sub>), ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

Schmelzpunkt: 39 °C.

#### (BMPyr)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]:

Es wurden 533 mg (97 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.12 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.44 (t-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>), 3.23 (t-*b*, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>), 2.97 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.20 (t-*b*, 8H, Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.75 (m-*b*, 4H, Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38 (m-*b*, 4H, Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)), 0.97 (t-*b*, 6H, Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 163.7 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=278 Hz), 114.6 (SCH<sub>2</sub>), 67.6 (Pyr-NCH<sub>2</sub>), 66.9 (Bu-NCH<sub>2</sub>), 52.2 (NCH<sub>3</sub>), 27.5 (Bu-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.2 (Pyr-NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.6 Bu-N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 14.9 (Bu-CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -58.7 ppm.

Schmelzpunkt: 75 °C.

#### (P<sub>1444</sub>)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]:

Es wurden 567 mg (91 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.08 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.06 (m, 12H, PCH<sub>2</sub>), 1.69 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>1</sup>H)=15.9 Hz, 6H, PCH<sub>3</sub>), 1.47 (m, 24H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 0.96 (t, <sup>3</sup>*J*=5.7 Hz, 18H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 162.9 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=276 Hz), 114.6 (SCH<sub>2</sub>), 25.9 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.7 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25.2 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.5 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.1 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=49.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 15.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 8.7 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=52.4 Hz, PCH<sub>3</sub>) ppm.

## (P44414)2[Fe4S4(Stfe)4]:

Es wurden 757 mg (94 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 14.85 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.08 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 32H, PCH<sub>2</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.28 (s, 40H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>), 0.95 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 18H, Bu-C**H**<sub>3</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 6H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 162.8 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=282 Hz), 114.9 (SCH<sub>2</sub>), 33.0 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>) 32.7 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.1 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>), 30.9, 30.8, 30.8, 30.8, 30.5, 30.4 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>) 26.1 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=15.4 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 25.4 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.3 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 23.8 P(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CH<sub>2</sub>), 23.3 (d, <sup>3</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.1 Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.0 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.4 Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>), 21.8 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.8 Hz, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 15.0 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) 15.0 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 35.2 ppm.

Schmelzpunkt: 50 °C.

## (P66614)2[Fe4S4(Stfe)4]

Es wurden 633 mg (71 %) eines schwarzen Öls erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 12.13 (s, 8H, SCH<sub>3</sub>), 2.04 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.55-1.15 (m, 96H, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, PCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>), 0.91 (m-*b*, 24H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>5,13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 164.4 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=270 Hz), 115.2 (SCH<sub>2</sub>), 33.1, 32.9, 32.7, 32.5, 30.9, 30.9, 30.6, 30.5, 23.9, 23.5, 23.5, 22.9 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.4 Hz, PCH<sub>2</sub>), 15.3 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 15.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 35.1 ppm.

Schmelzpunkt: 8 °C.

### $(P_{8888})_2[Fe_4S_4(Stfe)_4]$

Es wurden 884 mg (99 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.16 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 2.09 (m, 16H, PCH<sub>2</sub>), 1.60-1.20 (m, (m, 96H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(C**H**<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0.89 (t-*b*, 24H, P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 164.2 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=273 Hz), 115.3 (SCH<sub>2</sub>), 33.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>), 32.6 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=16.4 Hz, PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.3 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 23.9 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>2</sub>), 23.3 (d, <sup>2</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=4.5 Hz, P(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 21.7 (d, <sup>1</sup>*J*(<sup>31</sup>P,<sup>13</sup>C)=47.3 Hz, PCH<sub>2</sub>),15.1 (P(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (121.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 35.2 ppm.

#### (Et<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]:

Es wurden 497 mg (95 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 12.12 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.22 (q-*b*, 12H, SCH<sub>2</sub>), 1.43 (t-*b*, 18H, SCH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 164.2 (q, <sup>1</sup>*J*(<sup>19</sup>F,<sup>13</sup>C)=267 Hz), 115.6 (SCH<sub>2</sub>), 37.5, (SCH<sub>2</sub>), 12.5 (d SCH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -59.0 ppm.

| Elementaranalyse: | С     | Н    | S     |
|-------------------|-------|------|-------|
| Berechnet:        | 22.87 | 3.65 | 30.52 |
| Gemessen:         | 21.83 | 3.55 | 29.77 |

## 6.4.6 [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]<sup>3-</sup>

#### Chemische Reduktion: (Et<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

Eine Lösung von 1.03 g (1 mmol) TMA[Stfe] und 630 mg (3 mmol) Et<sub>4</sub>NBr in 10 mL MeCN wurde 15 min gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wurde im Vakuum vollständig eingeengt und der Rückstand in 10 mL THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde eine blaue Lösung von 23 mg (1 mmol) Na und 178 mg (1 mmol) Anthracen gegeben, die durch Rühren für 30 min erhalten wurde. Der entstandene schwarze Feststoff wurde abfiltriert und mit15 mL MeCN extrahiert. Diese Lösung wurde auf 2 mL eingeengt und mit 20 mL Toluol überschichtet und auf -35 °C gekühlt. Nach 16 h wurde die überstehende Lösung vom gebildeten schwarzen Öl dekantiert und das Öl drei Mal mit Et<sub>2</sub>O coevaporiert. Es wurden 300 mg (25 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 31.42 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.11 (s, 36H, NCH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 48H, NCH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -37.7 ppm.

#### Elektrochemische Reduktion: (Bu<sub>4</sub>N)<sub>3</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

In einer Elektrolysezelle mit zwei durch eine Glasfritte separierten Kompartimenten mit Graphitfilzelektroden (GFD2.5EA, SGL Carbon) wurde eine Lösung von 260 mg (200 µmol) TBA[Stfe] in 10 mL MeCN (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) elektrolysiert. Dabei wurde eine Spannung von -1.7 V (vs. Ag/Ag<sup>+</sup> in MeCN) verwendet und in der zweiten Halbzelle eine Lösung von 75.0 mg (400 µmol) Ferrocen. Nachdem eine Ladung von 22.3 C ( $\triangleq 231 \mu$ mol e<sup>-</sup>) übertragen wurde, wurde die reduzierte Lösung dekantiert, die Elektrode mit 3 mL THF und 6 mL MeCN ausgewaschen und die vereinigten Fraktionen filtriert. Die Lösung wurde anschließend eingeengt und auf -35 °C gekühlt. Der dabei gebildete Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 150 mg (49 %) eines schwarzen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 31.44 (s, 8H, SCH<sub>2</sub>), 3.05 (s, 24H, NCH<sub>2</sub>), 1.69 (s, 24H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 24H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.02 (s, 36H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), ppm.

<sup>19</sup>F NMR (282 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -37.7 ppm.

#### 6.4.7 Katholyte

#### (EMIm)<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

Eine Suspension von 42.2 g (100 mmol)  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$  und 76.4 g (400 mmol) EMImBr in 500 mL MeCN wurde für 18 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die gelbe Lösung wurde filtriert und der Rückstand drei Mal mit je 50 mL MeCN gewaschen. Die vereinigten Fraktionen wurden vollständig eingeengt und das zurückbleibende gelbe Öl am Vakuum bei 60 °C für 16 h getrocknet. Der beim Abkühlen auf Raumtemperatur gebildete gelbe Feststoff wurde gemörsert, für weitere 18 h am Vakuum getrocknet und anschließend zwei Mal mit 100 mL Et<sub>2</sub>O coevaporiert wurde. Es wurden 64.5 g (94 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD3CN):  $\delta$  = 9.68 (s, 1H, C<sub>2Im</sub>-H), 7.75 (t, <sup>3</sup>*J*=1.8 Hz, 1H, C<sub>4Im</sub>-H), 7.66 (t, <sup>3</sup>*J*=1.8 Hz, 1H, C<sub>45Im</sub>-H), 4.23 (q, <sup>3</sup>*J*=7.3 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.87 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 1.37 (t, <sup>3</sup>*J*=7.3 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

#### (EMIm)<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]/(HMIm)<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

Zu einer Suspension von 20.0 g (108 mmol) Ferrocen in 250 mL Essigsäureanhydrid (Ac<sub>2</sub>O) wurden innerhalb von 15 min 14.3 mL (25.0 g, 215 mmol) Chlorsulfonsäure getropft und die Reaktionslösung für 8 h gerührt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der erhaltene gelbe Feststoff wurde mit 50 mL Ac<sub>2</sub>O und drei Mal mit 100 mL Pentan gewaschen. Parallel wurde eine Lösung von 41.3 g (216 mmol) EMImBr in 100 mL 'PrOH zu einer Lösung von 12.1 g (216 mmol) KOH in 150 mL 'PrOH gegeben. Dies führte zur sofortigen Bildung eines weißen Niederschlags, der abfiltriert wurde. Die so erhaltene Lösung von EMImOH wurde zu 100 mL einer wässrigen Lösung des im ersten Schritt erhaltenen [Fc(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>] gegeben und für 15 min gerührt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde mit Aceton und DCM gewaschen und anschließend am Vakuum getrocknet. Es wurden 36.5 g (64 %) eines gelbbraunen Feststoffs erhalten.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD3CN):  $\delta$  = 8.98 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.44 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.39 (s, 2H, C<sub>451m</sub>-H), 4.42 (t, <sup>3</sup>*J*=1.8 Hz, 4H, Fc-H), 4.20 (m, 8H, Fc-H, NCH<sub>2</sub>), 3.86 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.46 (t, <sup>3</sup>*J*=7.3 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>C**H**<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta$  = 136.3 (C<sub>Im</sub>-2), 123.4 (C<sub>Im</sub>-4), 121.9 (C<sub>Im</sub>-5), 96.7 (C<sub>1Cp</sub>), 70.3 (C<sub>2,5Cp</sub>), 67.9 (C<sub>3,4Cp</sub>), 43,9 (NCH<sub>2</sub>), 35,5 (NCH<sub>3</sub>), 15.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

Die Synthese von (HMIm)<sub>2</sub>[Fc(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erfolgte analog.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CD3CN):  $\delta$  = 8.85 (s, 2H, C<sub>21m</sub>-H), 7.38 (s, 2H, C<sub>41m</sub>-H), 7.35j (s, 2H, C<sub>451m</sub>-H), 4.40 (t, <sup>3</sup>*J* =1.9 Hz, 4H, H<sub>Cp2,5</sub>), 4.20 (t, <sup>3</sup>*J* =1.9 Hz, 4H, H<sub>Cp3,4</sub>, NCH<sub>2</sub>), 4.13 ((t, <sup>3</sup>*J*=7.2 Hz, 4H,) 3.85 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.82 (m, 2H NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.30 (m, 12H, N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 0.89 (t, <sup>3</sup>*J*=6.6 Hz, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (75 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 138.1 (C<sub>Im</sub>-2), 124.4 (C<sub>Im</sub>-4), 123.1 (C<sub>Im</sub>-5), 97.7 (C<sub>1Cp</sub>), 71.5 (C<sub>2,5Cp</sub>), 69.1 (C<sub>3,4Cp</sub>), 49.9 (NCH<sub>2</sub>), 36.5 (NCH<sub>3</sub>), 31.5 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 30.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.1 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.9 (N(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) ppm.

# 7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, *Energiedaten: Gesamtausgabe*. https://www.bmwi.de/Redaktion/DE/Downloads/Energiedaten/energiedatengesamt-pdf-grafiken.pdf?\_\_blob=publicationFile&v=34, abgerufen am 01.06.2018.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, Arbeitsgruppe Erneuerbare Energien-Statistik, *Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2017*. https://www.erneuerbare-energien.de/EE/Redaktion/DE/Downloads/entwicklung-der-erneuerbaren-energien-in-deutschland-2017.pdf?\_blob=publicationFile&v=20, abgerufen am 01.06.2018.
- [3] Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, *Energy Charts, KW21, KW43*. https://www.energy-charts.de/power\_de.htm?source=all-sources&year=2017&week=21, abgerufen am 01.06.2018.
- [4] Kraftfahrt-Bundesamt, *Neuzulassungen von Pkw in den Jahren 2008 bis 2017 nach ausgewählten Kraftstoffarten*. https://www.kba.de/DE/Statistik/Fahrzeuge/Neuzulassungen/Umwelt/n\_umwelt\_z.html?nn=652326, abgerufen am 03.07.2018.
- [5] E. Barbour, I. G. Wilson, J. Radcliffe, Y. Ding, Y. Li, *Renew. Energ. Sus. Rev.*, **2016**, 61, 421.
- [6] Wissenschaftliche Dienste des Deutschen Bundestages, 2017, Entwicklung der Stromspeicherkapazitäten in Deutschland von 2010 bis 2016 - WD 8 - 3000 -083/16. https://www.bundestag.de/blob/496062/759f6162c9fb845aa-0ba7d51ce1264f1/wd-8-083-16-pdf-data.pdf, abgerufen am 05.07.2018.
- [7] H. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Tan, Y. Li, Y. Ding, *Prog. Nat. Sci.*, **2009**, 19, 291.
- [8] A. Castillo, D. F. Gayme, *Energ. Convers. Manage.*, **2014**, 87, 885.
- [9] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 3577.
- [10] H. L. Ferreira, R. Garde, G. Fulli, W. Kling, J. P. Lopes, *Energy*, **2013**, 53, 288.
- [11] L. H. Thaller, **1974**, *Electrically Rechargeable Redox Flow Cells, NASA-TM-X-71540*. National Aeronautics and Space Administration, Washington D. C.
- [12] L. H. Thaller, (National Aeronautics and Space Administration, Washington DC), Patent-Nr. US 3,996,064, **1975**.
- [13] M. Skyllas-Kazacos, (University of New South Wales, Australia), Patent-Nr. AU 575,247, **1986**.
- [14] M. Skyllas-Kazacos, (Unisearch Limited), Patent-Nr. US 4,786,567, 1988.
- [15] M. Skyllas-Kazacos, M. Rychcik, R. G. Robins, A. G. Fane, *J. Electrochem. Soc.*, **1986**, 133, 1057.
- [16] M. Rychcik, M. Skyllas-Kazacos, J. Power Sources, 1988, 22, 59.

- [17] B. Li, J. Liu, Nat. Sci. Rev., **2017**, 4, 91-105.
- [18] M. van Dalen, J. O'Farrelly, Johns. Matthey Technol. Rev., **2018**, 62, 185.
- [19] H. Zhang, X. Li, J. Zhang, *Redox flow batteries Fundamentals and applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, **2018**.
- [20] K. M. Abraham, J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 830.
- [21] C. Choi, S. Kim, R. Kim, Y. Choi, S. Kim, H.-y. Jung, J. H. Yang, H.-T. Kim, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2017**, 69, 263.
- [22] R. Bellows, H. Einstein, P. Grimes, E. Kantner, P. Malachesky, K. Newby, H. Tsien, A. Young, **1983**, *Development of a circulating zinc-bromine battery, Phase II. Final report.* Exxon Research and Engineering Co., Linden, NJ (USA), https://www.osti.gov/biblio/5539084.
- [23] J. Noack, N. Roznyatovskaya, T. Herr, P. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 9776.
- [24] K. Izutsu, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, **2002**.
- [25] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, T. X. Mei, J. Ind. Eng. Chem., 2013, 19, 106.
- [26] Y. Li, J. Sniekers, J. Malaquias, X. Li, S. Schaltin, L. Stappers, K. Binnemans, J. Fransaer, I. F. Vankelecom, *Electrochim. Acta*, **2017**, 236, 116.
- [27] H. D. Pratt III, N. S. Hudak, X. Fang, T. M. Anderson, J. Power Sources, 2013, 236, 259.
- [28] J. Friedl, M. A. Lebedeva, K. Porfyrakis, U. Stimming, T. W. Chamberlain, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 401.
- [29] P. J. Cappillino, H. D. Pratt, N. S. Hudak, N. C. Tomson, T. M. Anderson, M. R. Anstey, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4, 1300566.
- [30] J. M. Stauber, S. Zhang, N. Gvozdik, Y. Jiang, L. Avena, K. J. Stevenson, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 538.
- [31] A. M. Kosswattaarachchi, T. R. Cook, *Electrochim. Acta*, **2018**, 261, 296.
- [32] B. Hwang, M.-S. Park, K. Kim, *ChemSusChem*, **2015**, 8, 310.
- [33] J. A. Suttil, J. F. Kucharyson, I. L. Escalante-Garcia, P. J. Cabrera, B. R. James, R. F. Savinell, M. S. Sanford, L. T. Thompson, *J. Mater. Chem. A*, **2015**, *3*, 7929.
- [34] M. Milton, Q. Cheng, Y. Yang, C. Nuckolls, R. H. Sánchez, T. J. Sisto, *Nano Lett.*, 2017, 17, 7859.
- [35] L. E. VanGelder, A. M. Kosswattaarachchi, P. L. Forrestel, T. R. Cook, E. M. Matson, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 1692.
- [36] J. Winsberg, T. Hagemann, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 56,
- [37] X. Wei, W. Duan, J. Huang, L. Zhang, B. Li, D. Reed, W. Xu, V. Sprenkle, W. Wang, *ACS Energy Lett.*, **2016**, 1, 705.
- [38] A. Ejigu, P. A. Greatorex-Davies, D. A. Walsh, *Electrochem. Commun.*, **2015**, 54, 55.
- [39] J. Noack, J. Tübke, K. Pinkwart, (Fraunhofer Gesellschaft), Patent-Nr. EP2399317B1, **2010**.
- [40] L. J. Small, H. D. Pratt, C. L. Staiger, T. M. Anderson, *Adv. Sustainable Syst.*, 2017, 1, 1700066.
- [41] T. M. Anderson, D. Ingersoll, C. Staiger, H. Pratt, (Sandia Corporation), Patent-Nr. US9123943 B1, 2015.
- [42] T. Nokami, T. Ito, H. Sakaguchi, H. Usui, (Tottori Univ.), Patent-Nr. JP2016033117A, **2016**.
- [43] S. Schaltin, Y. Li, N. R. Brooks, J. Sniekers, I. F. J. Vankelecom, K. Binnemans, J. Fransaer, *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 414.
- [44] J. Luo, B. Hu, C. DeBruler, T. L. Liu, Angew. Chem. Int. Ed., 2018, 57, 231.
- [45] B. Huskinson, M. P. Marshak, C. Suh, S. Er, M. R. Gerhardt, C. J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *Nature*, **2014**, 505, 195.
- [46] C. S. Sevov, K. H. Hendriks, M. S. Sanford, J. Phys. Chem. C, 2017, 121, 24376.
- [47] A. Wild, M. Strumpf, B. Häupler, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 7, 1601415.
- [48] T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature*, **2015**, 527, 78.
- [49] B. Kirchner, *Ionic Liquids 290*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [50] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [51] D. O. Hall, M. C. W. Evans, *Nature*, **1969**, 223, 1342.
- [52] D. O. Hall, R. Cammack, K. K. Rao, *Nature*, **1971**, 233, 136.
- [53] H. Beinert, *Science*, **1997**, 277, 653.
- [54] E. J. Laskowski, R. B. Frankel, W. O. Gillum, G. C. Papaefthymiou, J. Renaud, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 5322.
- [55] M. A. Bobrik, L. Que, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **1974**, 96, 285.
- [56] R. H. Holm, W. D. Phillips, B. A. Averill, J. J. Mayerle, T. Herskovitz, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 2109.
- [57] B. V. DePamphilis, B. A. Averill, T. Herskovitz, L. Que, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1974, 96, 4159.
- [58] J. J. Mayerle, S. E. Denmark, B. V. DePamphilis, J. A. Ibers, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1032.

- [59] R. B. Frankel, T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, P. J. Krusic, W. D. Phillips, *Biochem. Bioph. Res. Co.*, **1974**, 58, 974.
- [60] G. R. Dukes, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., 1975, 97, 528.
- [61] V. R. Pallem, R. H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 527.
- [62] H. R. Hoveyda, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1997**, 36, 4571.
- [63] M. J. Carney, G. C. Papaefthymiou, K. Spartalian, R. B. Frankel, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6084.
- [64] John G. Reynolds, Edward J. Laskowski, and R. H. Holm,
- [65] R. W. Johnson, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **1978**, 100, 5338.
- [66] C. J. A. Daley, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **2001**, 40, 2785.
- [67] R. H. Holm, W. Lo, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 13685.
- [68] B. A. Averill, T. Herskovitz, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 3523.
- [69] G. Christou, C. D. Garner, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, 1093.
- [70] K. S. Hagen, J. G. Reynolds, R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., **1981**, 103, 4054.
- [71] T. J. Ollerenshaw, S. Bristow, B. N. Anand, C. D. Garner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1986, 2013.
- [72] A. Kern, C. Näther, F. Studt, F. Tuczek, *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 5003.
- [73] L. L. Tan, R. H. Holm, S. C. Lee, *Polyhedron*, **2013**, 58, 206.
- [74] P. K. Mascharak, K. S. Hagen, J. T. Spence, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 80, 157.
- [75] A. Bondi, J. Phys. Chem., **1964**, 68, 441.
- [76] R. J. Irving, L. Nelander, I. Wadsö, H. Halvarson, L. Nilsson, *Acta Chem. Scand.*, 1964, 18, 769.
- [77] C.-P. Zhang, Z. Xi, K. M. Mueller, B. J. Holliday, H. S. Bazzi, J. A. Gladysz, *Dalton Trans*, 2015.
- [78] M. M. Kreevoy, B. E. Eichinger, F. E. Stary, E. A. Katz, J. H. Sellstedt, J. Org. Chem., 1964, 29, 1641.
- [79] F. Arndt, Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B, 1921, 54, 2236.
- [80] M. M. Kreevoy, E. T. Harper, R. E. Duvall, H. S. Wilgus, L. T. Ditsch, J. Am. Chem. Soc., 1960, 82, 4899.
- [81] A. Y. Sizov, A. N. Kovregin, R. N. Serdyuk, M. V. Vorob'ev, V. A. Porosyatnikov, A. A. Tsvetkov, D. O. Korneev, A. F. Ermolov, *Russ. Chem. Bull.*, 2006, 55, 1200.
- [82] W. G. Espersen, R. W. Kreilick, *Molecular Physics*, **1969**, 16, 577.
- [83] P. F. Richardson, R. W. Kreilick, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 1978.

- [84] K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2984.
- [85] R. K. Crossland, K. L. Servis, J. Org. Chem., **1970**, 35, 3195.
- [86] G. N. Sheldrake, (Imperial Chemical Industries PLC), Patent-Nr. GB 2251619A, 1992.
- [87] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. 102. Aufl., De Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [88] J. F. Harris, W. A. Sheppard, J. Org. Chem., **1961**, 26, 354.
- [89] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, Int. J. Energy Res., 2012, 36, 1105.
- [90] M. Moore, Robert Counce, J. Watson, T. Zawodzinski, J. Adv. Chem. Eng., 2015, 5,
- [91] https://www.vanadiumprice.com/, abgerufen am 23.07.2018.
- [92] N. Zhou, G. Zhao, K. Dong, J. Sun, H. Shao, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 9830.
- [93] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, J. Phys. Chem. Ref. Data, 2006, 35, 1475.
- [94] H. K. Kashyap, C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, C. J. Margulis, J. E. W. Castner, *Faraday Discuss.*, **2012**, 154, 133.
- [95] C. Maton, N. de Vos, C. V. Stevens, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 5963.
- [96] S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, S. Sasaki, *Tribol. Lett.*, **2018**, 66, 1974.
- [97] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta*, **2000**, 357-358, 97.
- [98] M. Sawicka, P. Storoniak, P. Skurski, J. Błażejowski, J. Rak, Chem. Phys., 2006, 324, 425.
- [99] M. Sawicka, P. Storoniak, J. Błazejowski, J. Rak, J. Phys. Chem. A, **2006**, 110, 5066.
- [100] O. E. Zhuravlev, V. M. Nikol'skii, L. I. Voronchikhina, *Russ. J. Appl. Chem.*, **2013**, 86, 824.
- [101] A. I. Bhatt, I. May, V. A. Volkovich, M. E. Hetherington, B. Lewin, R. C. Thied, N. Ertok, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4532.
- [102] N. Menschutkin, Z. Phys. Chem., 1890, 5U,
- [103] L. van Vaeck, J. de Waele, R. Gijbels, *Mikrochim Acta*, **1984**, 84, 237.
- [104] David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <a href="http://www.hbcpnetbase.com">http://www.hbcpnetbase.com</a>, CRC Press, Boca, Raton, FL, **2005**.
- [105] E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser, W. Elbert, J. L. Nee, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 707.
- [106] E. Sawicki, T. W. Stanley, T. R. Hauser, W. Elbert, J. L. Nee, *Anal. Chem.*, **1961**, 33, 707.
- [107] Peter Linstrom, W. G. Mallard, *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD.

- [108] B. D. Rabideau, K. N. West, J. H. Davis, Chem. Commun., 2018, 54, 5019.
- [109] M. Montanino, M. Carewska, F. Alessandrini, S. Passerini, G. B. Appetecchi, *Electrochim. Acta*, **2011**, 57, 153.
- [110] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, J. Mertes, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 20480.
- [111] W. Brockner, K. Toerklep, H. A. Oeye, J. Chem. Eng. Data, 1981, 26, 250.
- [112] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, X. Chen, AIChE J., 2012, 58, 2885.
- [113] C. V. RAMAN, *Nature*, **1923**, 111, 532.
- [114] Y. François, K. Zhang, A. Varenne, P. Gareil, Anal. Chim. Acta, 2006, 562, 164.
- [115] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, Green Chem., 2002, 4, 444.
- [116] S. M. Mahurin, J. S. Lee, G. A. Baker, H. Luo, S. Dai, J. Membrane Sci., 2010, 353, 177.
- [117] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **2006**, 160, 1308.
- [118] J. A. Whitehead, G. A. Lawrance, A. McCluskey, Aust. J. Chem., 2004, 57, 151.
- [119] G. McHale, C. Hardacre, R. Ge, N. Doy, R. W. K. Allen, J. M. MacInnes, M. R. Bown, M. I. Newton, *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 5806.
- [120] K. Dong, S. Zhang, D. Wang, X. Yao, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 9775.
- [121] P. A. Hunt, C. R. Ashworth, R. P. Matthews, Chem. Soc. Rev., 2015, 44, 1257.
- [122] K. Dong, S. Zhang, J. Wang, Chem. Commun., 2016, 52, 6744.
- [123] Q. Xu, T. S. Zhao, C. Zhang, *Appl. Energ.*, **2014**, 130, 139.
- [124] M. T. Zafarani-Moattar, R. Majdan-Cegincara, J. Chem. Eng. Data, 2007, 52, 2359.
- [125] A. Einstein, Ann. Phys., **1905**, 322, 549.
- [126] Y. Zhang, E. J. Maginn, J. Phys. Chem. Lett., 2015, 6, 700.
- [127] T. Köddermann, R. Ludwig, D. Paschek, *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 1851.
- [128] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 4962.
- [129] A. A. J. Torriero, *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Springer International Publishing, Cham, **2015**.
- [130] R. L. Hurle, L. A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1982, 78, 2233.
- [131] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 1774.
- [132] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 1768.
- [133] P. Kilaru, G. A. Baker, P. Scovazzo, J. Chem. Eng. Data, 2007, 52, 2306.
- [134] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, J. Phys. Chem. B, 2007, 111, 4742.
- [135] P. Walden, Z. Phys. Chem., **1907**, 55, 207.

- [136] T. von Grotthuss, Ann. Phys., 1819, 61, 50.
- [137] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 1784.
- [138] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, J. W. Magee, J. Chem. Thermodyn., 2005, 37, 569.
- [139] R. Yonekura, M. W. Grinstaff, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 20608.
- [140] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem., 1964, 36, 706.
- [141] J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 1948, 44, 327.
- [142] A. Ševčík, Collect. Czech. Chem. Commun., **1948**, 13, 349.
- [143] M.-M. Huang, Y. Jiang, P. Sasisanker, G. W. Driver, H. Weingärtner, *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, 56, 1494.
- [144] M. Born, Z. Physik, 1920, 1, 45.
- [145] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, 811, 265.
- [146] K. M. Kadish, M. M. Morrison, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 3326.
- [147] A. Lewandowski, L. Waligora, M. Galinski, *Electroanal.*, 2009, 21, 2221.
- [148] K. M. Kadish, M. M. Morrison, L. A. Constant, L. Dickens, D. G. Davis, J. Am. Chem. Soc., 1976, 98, 8387.
- [149] G. Gritzner, J. Phys. Chem., 1986, 90, 5478.
- [150] O. Hollóczki, F. Malberg, T. Welton, B. Kirchner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, 16, 16880.
- [151] N. G. Tsierkezos, J. Solution Chem., 2007, 36, 289.
- [152] D. Bao, B. Millare, W. Xia, B. G. Steyer, A. A. Gerasimenko, A. Ferreira, A. Contreras, V. I. Vullev, *J. Phys. Chem. A*, **2009**, 113, 1259.
- [153] S. R. Belding, N. V. Rees, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 1650.
- [154] R. M. Lynden-Bell, J. Phys. Chem. B, 2007, 111, 10800.
- [155] N. Fietkau, A. D. Clegg, R. G. Evans, C. Villagrán, C. Hardacre, R. G. Compton, *Chem-PhysChem*, **2006**, 7, 1041.
- [156] Y. Shim, H. J. Kim, J. Phys. Chem. B, 2007, 111, 4510.
- [157] E. E. L. Tanner, E. O. Barnes, C. B. Tickell, P. Goodrich, C. Hardacre, R. G. Compton, J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 7360.
- [158] D. H. McDaniel, C. H. Brown, J. Org. Chem., 1958, 23, 420.
- [159] M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, *ChemPhysChem*, 2006, 7, 176.
- [160] C. E. Chidsey, Science, 1991, 251, 919.
- [161] J. M. Mollerup, M. P. Breil, *AIChE J.*, **2015**, 61, 2854.

- [162] I. Ugur, A. Marion, S. Parant, J. H. Jensen, G. Monard, *J. Chem. Inf. Model.*, **2014**, 54, 2200.
- [163] K. M. Kadish, J. Q. Ding, T. Malinski, Anal. Chem., 2002, 56, 1741.
- [164] D. S. Gill, M. S. Chauhan, M. B. Sekhri, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1982, 78, 3461.
- [165] K. L. Gering, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 3125.
- [166] Y. Ohsawa, J. Electranal. Chem., **1980**, 114, 235.
- [167] E. I. Rogers, D. S. Silvester, D. L. Poole, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 2729.
- [168] C. L. Hussey, J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 2515.
- [169] R. G. Evans, O. V. Klymenko, P. D. Price, S. G. Davies, C. Hardacre, R. G. Compton, *ChemPhysChem*, **2005**, *6*, 526.
- [170] R. L. Gardas, J. A. Coutinho, *Fluid Phase Equilibr.*, **2008**, 266, 195.
- [171] S. G. Bratsch, J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, 18, 1.
- [172] R. E. Noftle, D. Pletcher, J. Electroanal. Chem., 1990, 293, 273.
- [173] A. Messina, J. Electroanal. Chem., **1979**, 101, 201.
- [174] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 97.
- [175] V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 3009.
- [176] G. R. Knox, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., 1958, 692.
- [177] J. L. Ferguson, J. D. Holbrey, S. Ng, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska, D. F. Wassell, *Pure Appl. Chem.*, **2011**, 84, 723.
- [178] N. S. Lawrence, G. J. Tustin, M. Faulkner, T. G. Jones, *Electrochim. Acta*, **2006**, 52, 499.
- [179] G. de Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, 225, 239.
- [180] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.*, **1975**, 106, 1235.
- [181] M. Schmeisser, P. Illner, R. Puchta, A. Zahl, R. van Eldik, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 10969.
- [182] R. S. Nicholson, Anal. Chem., 1965, 37, 1351.
- [183] A. I. Popov, D. H. Geske, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 5346.
- [184] L. Yu, X. Jin, G. Z. Chen, J. Electranal. Chem., 2013, 688, 371.
- [185] J. Huang et al., Scientific reports, **2016**, 6, 32102.
- [186] B. Hu, C. DeBruler, Z. Rhodes, T. L. Liu, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 1207.
- [187] M. Wu, T. Zhao, R. Zhang, H. Jiang, L. Wei, *Energy Technol.*, **2018**, 6, 333.

- [188] K. Takechi, Y. Kato, Y. Hase, Adv. Mater., 2015, 27, 2501.
- [189] T. D. Gierke, *Elec. Soc. Extended Abstracts*, **1977**, 1139.
- [190] I. L. Escalante-Garcia, J. S. Wainright, L. T. Thompson, R. F. Savinell, J. Electrochem. Soc., 2014, 162, A363–A372.
- [191] G. Kear, A. A. Shah, F. C. Walsh, Int. J. Energy Res., 2012, 36, 1105.
- [192] J.-Y. Chen, C.-L. Hsieh, N.-Y. Hsu, Y.-S. Chou, Y.-S. Chen, *Energies*, **2014**, 7, 5863.
- [193] T. Davies, J. Tummino, *C*, **2018**, 4, 8.
- [194] William Pratt, 2014, Ionic Liquid Flow Battery, 17.09.2014. http://www.sandia.gov/ess/docs/pr\_conferences/2014/Wednesday/Session2/0 4\_Anderson\_T\_Ionic\_Liquid\_Flow\_Battery\_140917.pdf, abgerufen am 16.03.2017.
- [195] H. D. Pratt III, T. M. Anderson, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 15650.
- [196] J. N. Noack, L. Vorhauser, K. Pinkwart, J. Tuebke, ECS Trans., 2011, 33, 3.
- [197] M. Doyle, M. E. Lewittes, M. G. Roelofs, S. A. Perusich, J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 9387.
- [198] D. Aaron, Z. Tang, A. B. Papandrew, T. A. Zawodzinski, J. Appl. Electrochem., 2011, 41, 1175.
- [199] R. M. Darling, K. G. Gallagher, J. A. Kowalski, S. Ha, F. R. Brushett, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 3459.
- [200] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. C, 2015, 71, 3.
- [201] T. A. Wark, D. W. Stephan, Organometallics, 1989, 8, 2836.

# 8 ANHANG

### 8.1 Angaben zu den Kristallstrukturen

## 8.1.1 (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]

| Verbindung                                 | (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (SMe) <sub>4</sub> ] |
|--|---|
| Summenformel                               | $C_{12}H_{36}N_2S_8Fe_4$  |
| Molmasse [g/mol]                           | 688.31  |
| Habitus                                    | Block, schwarz  |
| Kristallgröße [mm³]                        | $0.2 \times 0.2 \times 0.2$   |
| Kristallsystem                             | Monoklin  |
| Raumgruppe                                 | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c  |
| a [Å]                                      | 10.8738(6)  |
| <i>b</i> [Å]                               | 18.0751(10)   |
| <i>c</i> [Å]                               | 14.0504(8)  |
| β [°]                                      | 97.3330(10)   |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                 | 2738.9(3)   |
| Ζ  | 4   |
| Berechnete Dichte [g/cm³]                  | 1.669   |
| Temperatur [K]                             | 100.0(1)  |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ] | 2.689   |
| F(000)                                     | 1416.0  |
| Kristallgröße [mm³]                        | $0.2 \times 0.2 \times 0.2$   |
| 20 Bereich [°]                             | 3.69 - 57.878   |
| Index Bereich                              | $-14 \le h \le 14$ , $-24 \le k \le 24$ , $-18 \le l \le 19$                          |
| Anz. gemessene. Reflexe                    | 40909   |
| Anz. Unabhängige Reflexe                   | $6821 (R_{int} = 0.0210, R_{sigma} = 0.0124)$   |
| Anz. Daten/restraints/Parameter            | 6821/0/247  |
| Anpassungsgüte von F <sup>2</sup>          | 1.242   |
| R-Werte ( $F >= 2\sigma F$ )               | $R_1 = 0.0168$ , $wR_2 = 0.0404$  |
| R-Werte (alle Daten)                       | $R_1 = 0.0172$ , $wR_2 = 0.0405$  |
| Restelektronendichte [e-/Å-3]              | 0.43/-0.28  |

#### 8.1.2 (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]·THF

Die asymmetrische Einheit enthält ein cokristallisiertes THF-Molekül, dessen Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Struktur des Clusters ist für die Atome Fe1, Fe3, S1, S5, S7, S8, C1, C2, F1, F2, F3 fehlgeordnet und wurde mit einer Besetzung von 87 % verfeinert.

| Verbindung  | (Me <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Stfe) <sub>4</sub> ]·THF |
|---|--|
| Summenformel  | $C_{20}H_{40}F_{12}Fe_4N_2OS_8$  |
| Molmasse [g/mol]  | 1032.42  |
| Habitus   | Block, schwarz   |
| Kristallgröße [mm³]                                     | $0.36 \times 0.2 \times 0.16$  |
| Kristallsystem  | Monoklin   |
| Raumgruppe  | <i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c   |
| a [Å]   | 13.4591(4)   |
| <i>b</i> [Å]  | 21.7890(5)   |
| <i>c</i> [Å]  | 13.3532(3)   |
| β [°]   | 90.297(2)  |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                              | 3915.91(15)  |
| Ζ   | 4  |
| Berechnete Dichte [g/cm³]                               | 1.751  |
| Temperatur [K]  | 100.0(1)   |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]              | 1.957  |
| F(000)  | 2088.0   |
| Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]                        | $0.36 \times 0.2 \times 0.16$  |
| 20 Bereich [°]  | 6.102 - 65.236   |
| Index Bereich   | $-20 \le h \le 20$ , $-32 \le k \le 32$ , $-20 \le l \le 20$                               |
| Anz. gemessene. Reflexe                                 | 75982  |
| Anz. Unabhängige Reflexe                                | 13502 ( $R_{int} = 0.0483$ , $R_{sigma} = 0.0382$ )  |
| Anz. Daten/restraints/Parameter                         | 13502/0/466  |
| Anpassungsgüte von F <sup>2</sup>                       | 1.250  |
| R-Werte ( $F >= 2\sigma F$ )                            | $R_1 = 0.0724$ , $wR_2 = 0.1487$   |
| R-Werte (alle Daten)                                    | $R_1 = 0.0945$ , $wR_2 = 0.1573$   |
| Restelektronendichte [e <sup>-</sup> /Å <sup>-3</sup> ] | 1.11/-1.04   |

### 8.1.3 BMIm<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]

Die Struktur wurde bei Raumtemperatur gemessen, da die Kristalle bei tiefen Temperaturen nicht stabil waren. Die asymmetrische Einheit enthält vier BMIm-Kationen und zwei [S<sup>t</sup>Bu]-Cluster. Die Lage der Kationen ist stark fehlgeordnet, sodass die Fehlordnung nicht gelöst werden konnte. Die Atome der Kationen konnten daher nicht anisotrop verfeinert werden.

| Verbindung  | BMIm <sub>2</sub> [Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (S <sup>t</sup> Bu) <sub>4</sub> ] |
|---|--|
| Summenformel  | $C_{32}H_{66}Fe_4N_4OS_8$  |
| Molmasse [g/mol]  | 483.88   |
| Habitus   | Block, schwarz   |
| Kristallgröße [mm³]                                     | $0,07 \times 0,09 \times 0,11$   |
| Kristallsystem  | Triklin  |
| Raumgruppe  | $P\overline{1}$  |
| a [Å]   | 11.620(4)  |
| <i>b</i> [Å]  | 15.449(5)  |
| <i>c</i> [Å]  | 26.154(8)  |
| α [°]   | 90.527(4)  |
| β [°]   | 94.489(4)  |
| γ [°]   | 90.130(4)  |
| <i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]                              | 4680(3)  |
| Ζ   | 4  |
| Berechnete Dichte [g/cm³]                               | 0.687  |
| Temperatur [K]  | 293(2)   |
| Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]              | 1.557  |
| F(000)  | 936.0  |
| 20 Bereich [°]  | 2.636 - 57.77  |
| Index Bereich   | $-15 \le h \le 15, -20 \le k \le 19, -35 \le l \le 34$                               |
| Anz. gemessene. Reflexe                                 | 54568  |
| Anz. Unabhängige Reflexe                                | 19806 ( $R_{int}$ = 0.0581, $R_{sigma}$ = 0.1112)                                    |
| Anz. Daten/restraints/Parameter                         | 19806/0/717  |
| Anpassungsgüte von F <sup>2</sup>                       | 1.154  |
| R-Werte ( $F >= 2\sigma F$ )                            | $R_1 = 0.2237$ , $wR_2 = 0.5070$   |
| R-Werte (alle Daten)                                    | $R_1 = 0.2446$ , $wR_2 = 0.5150$   |
| Restelektronendichte [e <sup>.</sup> /Å <sup>.</sup> 3] | 2.01/-2.10   |

#### 8.2 NMR-Spektren



<sup>13</sup>C NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SMe)<sub>4</sub>]









































<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von  $(P_{1444})_2$ [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(S<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]


















<sup>1</sup>H NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von (EMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]























- 34.94







250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 [ppm]  $^{13}C$  NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

















<sup>19</sup>C NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von (HDMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

























202





<sup>31</sup>C NMR-Spektrum (CD<sub>3</sub>CN) von  $(P_{8888})_2$ [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]












## 8.3 Thermochemische Daten











TGA-Verlauf von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(SHex)<sub>4</sub>]















TGA-Verlauf von (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]



TGA-Verlauf von (BMIm)<sub>2</sub>[Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>(Stfe)<sub>4</sub>]

## 8.4 Verwendete Gefahrstoffe

| Substanz   | H-Sätze                               | P-Sätze  | <b>GHS-Symbol</b>            |
|--|---------------------------------------|--|------------------------------|
| Acetonitril  | H225, H302, H312,<br>H319             | P210, P240, P302+352,<br>P305+351+338,<br>P403+233                             |                              |
| Anthracen  | H315, H410                            | P273, P280, P302+352,<br>P332+313, P501  |                              |
| Benzylthiol  | H302, H330, H410                      | P260, P273, P280,<br>P304+340, P310, P501                                      |                              |
| Benzyl-2,2,2-trifluoroethyl-<br>thioether                        | H225                                  | P210   |                              |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-<br>chlorid                          | H301, H315, H319,<br>H411             | P305+351+381   |                              |
| 1-Butylmethylpyrrolidinium-<br>bromid                            | H302, H319                            | P305+351+338   | $\langle \mathbf{i} \rangle$ |
| Calciumhydrid  | H260                                  | P223, P231+232,<br>P370+378  |                              |
| Chlorsulfonsäure   | H314, H335                            | P260, P280,<br>P303+361+353,<br>P304+340+310,<br>P305+351+338                  |                              |
| Dichlormethan  | H315, H319, H335,<br>H336, H351, H373 | P261, P281,<br>P305+351+338  | (!)                          |
| 1,3-Didecyl-2-methyl-<br>imidazoliumchlorid                      | Н315, Н319, Н335                      | P261, P305+351+338   |                              |
| Diethylether   | H224, H302, H336                      | P210, P240, P403+235   |                              |
| Dimethyldisulfid   | H225, H302, H317,<br>H319, H331, H410 | P210, P240, P273,<br>P280, P302+352,<br>P304+340,<br>P305+351+338,<br>P403+233 |                              |
| Eisen(III)chlorid  | H290, H302, H315,<br>H318             | P280 P305+351+338  |                              |
| Essigsäureanhydrid   | H226, H302, H314,<br>H331, H335       | P210, P260, P280,<br>P303+361+353,<br>P305+351+338, P312                       |                              |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium-<br>bis(trifluoromethylsulfonyl)amid | H301, H315, H319                      | P26, P280  |                              |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium-<br>bromid                           | Н315, Н319                            | P305+351+338   |                              |

| Substanz                                    | H-Sätze                         | P-Sätze   | <b>GHS-Symbol</b>                     |
|---|---------------------------------|---|---------------------------------------|
| Ferrocen                                    | H228, H302, H411                | P210, P260, P273  |                                       |
| Hexanthiol                                  | H226, H302, H331                | P261, P311  |                                       |
| 1-Hexyl-2,3-dimethyl-<br>imidazoliumiodid   | Н315, Н319                      | P264, P280,<br>P305+351+338,  |                                       |
| 1-Hexyl-3-methylimidazolium-<br>bromid      | Nicht untersucht                | P262, P280,<br>P305+351+338, P313   | Nicht unter-<br>sucht                 |
| Kaliumhexacyanoferrat(II)<br>Kaliumhydroxid | H412<br>H290, H302, H314        | P273<br>P280, P301+330+331,<br>P305+351+338,<br>P308+310                    |                                       |
| Magnesium                                   | H260, H250                      | P222, P223, P231+232,<br>P370+378, P422                                     |                                       |
| Methanol                                    | H225, H331, H311,<br>H301, H370 | P210, P233, P280,<br>P302+352, P304+340,<br>P308+310, P403+235              |                                       |
| Methansulfonsäurechlorid                    | H301, H311, H330,<br>H314       | P260, P301+310,<br>P303+361+353,<br>P305+351+338, P320,<br>P361, P405, P501 |                                       |
| Methanthiol                                 | H220, H280, H331,<br>H410       | P210, P261, P273,<br>P304+340, P311,<br>P403+233                            |                                       |
| Natrium                                     | H260, H314                      | P223, P231+232,<br>P305+351+338,<br>P370+378, P422                          |                                       |
| Natriumhydroxid                             | H290, H314                      | P280, P301+330+331,<br>P305+351+338,<br>P308+310                            | A A A A A A A A A A A A A A A A A A A |
| Natriumsulfid                               | H290, H301, H311,<br>H314, H400 | P280, P301+330+331,<br>P303+361+353,<br>P305+351+338, P310                  |                                       |
| Phosphorpentoxid                            | H314                            | P260, P280,<br>P301+330+331,<br>P305+351+338,<br>P308+310                   |                                       |
| Schwefel                                    | H315                            |   | ()                                    |

| Substanz                                  | H-Sätze  | P-Sätze  | <b>GHS-Symbol</b> |
|---|--|--|-------------------|
| <i>tert</i> -Butanthiol                   | H225, H317, H411                               | P210, P273, P280   |                   |
| Tetrabutylammoniumbromid                  | H302, H315, H319                               | P301+312+330,<br>P305+351+338  |                   |
| Tetrahydrofuran                           | H225, H302, H319,<br>H335, H351                | P210, P280,<br>P301+312+330,<br>P305+351+338,<br>P370+378, P403+235          |                   |
| Tetramethylammoniumchlorid                | H300, H311, H315,<br>H370, H411                | P260, P273, P280,<br>P301+310+330,<br>P302+352+312,<br>P308+311              |                   |
| Tetraoctylphosphoniumbromid               | H315, H319, H335                               | P305+351+338   | <b>(!)</b>        |
| Toluol                                    | H225, H304, H315,<br>H336, H361d, H373         | P210, P240,<br>P301+310+330,<br>P302+352, P314,<br>P403+233                  |                   |
| Tributyltetradecylphosphonium-<br>chlorid | H302, H314                                     | P280,P305+351+338  |                   |
| Tributymethylphosphonium-<br>methylsulfat | H319   | P305+351+338   | <b>(!)</b>        |
| Triethylamin                              | H225, H302,<br>H311+331, H314,<br>H335         | P210, P280,<br>P303+361+353,<br>P304+340, P310,<br>P305+351+338,<br>P403+233 |                   |
| Triethylsulfoniumiodid                    | H315, H319, H335                               | P261, P280,<br>P305+351+338,<br>P304+340, P405, P501                         | ()                |
| 2,2,2-Trifluoroethanol                    | H226, H301+331,<br>H312, H315, H318,<br>H373   | P210, P280, P302+352,<br>P304+340,<br>P305+351+338,<br>P309+310              |                   |
| 2,2,2-Trifluoroethanthiol                 | H224, H302, H312,<br>H315, H319, H332,<br>H335 | P210, P261, P280,<br>P305+351+338  |                   |
| 2,2,2-Trifluoroethyl-<br>methansulfonat   | H314   | P280, P305+351+338   |                   |
| Trihexyltetradecylphosphonium-<br>bromid  | H315, H319, H335                               | P261, P305+351+338   | <b>(!)</b>        |

## **EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG**

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, den 23. Juli 2018

Christian Modrzynski