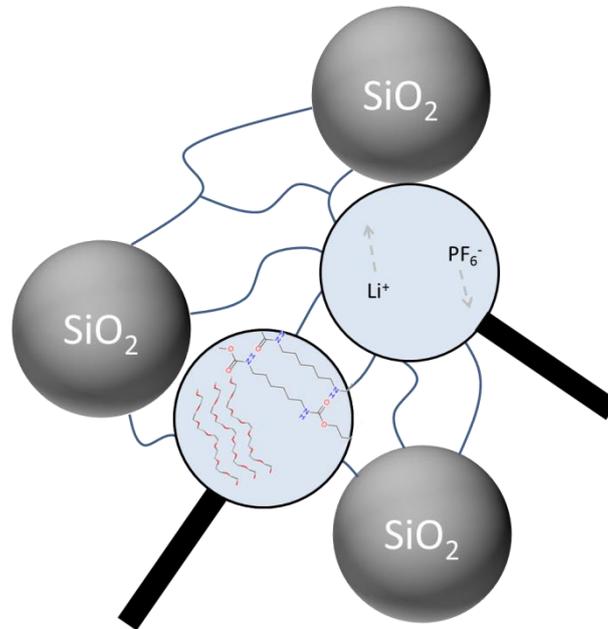


Organosilica-Nanopartikel als Additiv in Flüssig- und Gel-Polymer-Elektrolyten für Lithium-Ionen-Batterien



Dissertation

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

Jan Willem Vogel

an der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie der Universität Hamburg

Hamburg 2021

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis Juli 2021 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Michael Fröba am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Michael Fröba

2. Gutachter: Prof. Dr. Simone Mascotto

Tag der Disputation: 15.10.2021

Tag der Druckfreigabe: 29.10.2021

Hiermit erkläre 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 06.08.2021

Jan Willem Vogel

Danksagung

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Michael Fröba für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis anfertigen zu können, bedanken. Insbesondere möchte ich mich für sein Vertrauen und für die mir zur Verfügung gestellten umfangreichen Ressourcen bedanken.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie die Diskussionen beispielsweise zur Impedanzspektroskopie möchte ich Prof. Dr. Simone Mascotto danken.

Den Leitern der „Batteriegruppe“ Dr. Boris Ufer und Dr. Frank Hoffmann gilt mein Dank für die vielen Gespräche, Ideen (auch über den Tellerrand hinaus) und ihr Engagement. Daneben danke ich auch Dr. Felix Brieler für den vielfältigen Ideenaustausch zu Phänomenen der Physisorption.

Ein großes Dankeschön geht an die Unterstützung durch die Messdienste in Person von Uta, Isabelle, Sandra und Claudia. Hervorheben möchte ich ihr Engagement und ihre Hilfe beim Hinterfragen von Messmethoden sowie die Unterstützung, geeignete Lösungen zu finden. Ebenso gilt das Dankeschön auch an die Messdienst-Helfer aus dem AK: Anika, Carl, Christopher, Dawid, Dorothee, Malina und Tamás.

Ein besonderer Dank für die stets gute Laune und angenehme Atmosphäre geht an mein Büro mit den zeitlich wechselnden Mitgliedern: Elli, Norman, Paul, Boris und Luba. Daneben möchte ich Sebastian, Paul und Timo für die tolle Arbeitsatmosphäre im Labor danken.

Bei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des AK Fröba bedanke ich mich für die Unterstützung und ständige Hilfsbereitschaft. Ganz besonders danke ich Dawid und Carl für den guten Zusammenhalt und ihren herrlichen Humor.

Auch danke ich meinen Praktikanten und Bachelorstudenten Yannig, Raphael, Philip, Jil und Tuan.

Danksagung

Neben den an dieser Arbeit unterschiedlich stark Beteiligten möchte ich außerordentlich den Personen danken, die mir die Grundlage für den Weg zu dieser Arbeit ermöglicht haben:

An erster Stelle danke ich meiner Familie für ihre Unterstützung und Bestätigung auf all meinen Wegen. Euch verdanke ich meine Neugierde und Interesse an den Naturwissenschaften.

Meinem Chemie-LK Lehrer Gisbert danke ich für die Begeisterung zur Chemie, welche meine Wahl zum Studiengang Chemie wesentlich beeinflusst hat.

Janine, dir danke ich ganz besonders für deine Liebe, Geduld und Unterstützung, mit der du mich auf den letzten Metern begleitet hast.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	VII
Verwendete Formelsymbole	X
1 Einleitung	1
2 Theorie	7
2.1 Silica-Nanopartikel	7
2.2 Lithium-Ionen-Batterie	14
2.2.1 Elektrolyte	17
2.2.2 Theorien zur Leitfähigkeitsabnahme	41
2.2.3 Tieftemperaturperformance	42
2.2.4 Zersetzung des Elektrolyten durch Wasser	43
2.3 Polyurethan	45
3 Aufgabenstellung	49
4 Methoden	51
4.1 Gas-Physisorption	51
4.2 Dynamische Lichtstreuung	57
4.3 Zetapotential-Messung	60
4.4 Thermoanalyse	64
4.4.1 Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse und gekoppelter Massenspektrometrie	64
4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie	66
4.5 Röntgenpulverdiffraktometrie	67
4.6 Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung der Polyurethan-Vernetzung	68
4.7 Porositätsbestimmung mittels 1-Butanol-Sorption	69
4.8 Elektrochemische-Impedanzspektroskopie	70
4.9 Temperaturabhängiges Leitfähigkeitsverhalten	76
5 Ergebnis und Diskussion	79

5.1	Synthese sphärischer Silica-Nanopartikel	79
5.1.1	Charakterisierung mittels DLS	80
5.1.2	Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption.....	82
5.1.3	Betrachtung des Reaktionsverlaufes mittels DLS	111
5.2	Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln.....	118
5.2.1	Synthese.....	119
5.2.2	Untersuchung mittels REM	121
5.2.3	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	122
5.2.4	Thermische Analyse der Funktionalisierung.....	125
5.2.5	Bestimmung des Zetapotentials.....	140
5.3	Silica-Additiv in carbonat-basiertem Elektrolyt.....	145
5.3.1	Einfluss auf die Leitfähigkeit	145
5.3.2	Einfluss auf das Zetapotential	146
5.3.3	Untersuchung mittels Thermoanalyse	151
5.4	Silica-Additiv in <i>IL</i> -basiertem Elektrolyt.....	169
5.4.1	Einfluss auf die Leitfähigkeit	169
5.4.2	Einfluss auf die Viskosität.....	172
5.5	Polyurethan	174
5.5.1	Einleitung	174
5.5.2	Untersuchung mittels Infrarot-Spektroskopie	178
5.5.3	Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie.....	190
5.5.4	Untersuchung mittel DSC	192
5.5.5	Untersuchung mittels Thermoanalyse	202
5.5.6	Untersuchung mittels <i>n</i> -Butanol-Sorption.....	204
5.5.7	Polyurethan-Elektrolyt-Komposit	206
5.5.8	Fazit Polyurethan.....	223
5.6	Silica-Polyurethan-Komposit	225
5.6.1	Synthese.....	225

5.6.2	Untersuchung mittels Infrarot-Spektroskopie	227
5.6.3	Untersuchung mittels DSC	234
5.6.4	Untersuchung mittels Thermoanalyse	237
5.6.5	Untersuchung mittel <i>n</i> -Butanol-Sorption	243
5.6.6	Bestimmung der Leitfähigkeit	243
5.6.7	Silica-Polyurethan-Elektrolyt-Komposit	245
5.6.8	Fazit Polyurethan-Silica-Komposite	256
6	Zusammenfassung	258
7	Summary	264
8	Ausblick	269
9	Experimentalteil	271
9.1	Allgemeine Arbeitsanweisungen	271
9.1.1	Allgemeine Arbeitsanweisung 1 (AA1)	271
9.1.2	Allgemeine Arbeitsanweisung 2 (AA2)	271
9.1.3	Allgemeine Arbeitsanweisung 3 (AA3)	272
9.1.4	Allgemeine Arbeitsanweisung 4 (AA4)	272
9.1.5	Allgemeine Arbeitsanweisung 5 (AA5)	273
9.1.6	Allgemeine Arbeitsanweisung 6 (AA6)	274
9.2	Durchgeführte Synthesen	275
9.2.1	Silica-Nanopartikel	275
9.2.2	Darstellung von N-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazol	277
9.2.3	Darstellung von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazolium-Chlorid ...	278
9.2.4	Darstellung von 1-Methyl-1-(3-Propyltrimethoxysilan)pyrrolidinium-Chlorid..	279
9.2.5	Funktionalisierung	280
9.2.6	Umsetzung der Thiol-Funktionalisierung zur Sulfonsäure	281
9.2.7	Ionenaustausch	282
9.2.8	Polyurethan-Synthese	282
9.2.9	Polyurethan-Silica-Komposit-Materialien	285

Inhaltsverzeichnis

9.3	Verwendete Geräte	286
9.3.1	Physisorption	286
9.3.2	Elektronenmikroskopie	286
9.3.3	Dynamische Lichtstreuung.....	286
9.3.4	Zetapotential.....	286
9.3.5	Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Massenspektrometrie.....	287
9.3.6	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC).....	288
9.3.7	Röntgenpulverdiffraktometrie	288
9.3.8	Infrarotspektroskopie.....	288
9.3.9	Leitfähigkeitsmessungen Polyurethan-Komposite (Kap. 5.5).....	289
9.3.10	Leitfähigkeitsmessungen Silica-Elektrolyt-Komposite.....	291
9.3.11	Viskositätsmessung IL-Komposite (Kap. 5.4.2)	292
10	Chemikalienverzeichnis	293
10.1	KMR-Substanzen.....	298
11	Literaturverzeichnis	299
12	Anhang.....	319
12.1	Infrarot-Spektroskopie.....	319
12.2	Röntgenpulverdiffraktometrie	321
12.3	Dynamische Differenzkalorimetrie	322

Abkürzungsverzeichnis

AHS: Äußere-Helmholtz-Schicht

BET: Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer *et al.*^[1]

CEI: *Cathode electrolyte interface*

DEC: Diethylcarbonat

DFT: Dichtefunktionaltheorie

DLS: Dynamische Lichtstreuung

DMC: Dimethylcarbonat

DSC: Dynamische Differenzkalorimetrie (*Differential scanning calorimetry*)

DTA: Differenz-Thermoanalyse

EA: Ethylacetat

EC: Ethylencarbonat

EMC: Ethylmethylcarbonat

FEC: Fluoroethylencarbonat

Gew.: Gewicht

HDI: Hexamethylendiisocyanat

HMDS: Hexamethyldisilazan

IHS: Innere-Helmholtz-Schicht

IL: Ionische Flüssigkeit (*ionic liquid*)

IR: Infrarot

IUPAC: *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LiTFSI: Lithium- bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid

Mat.: Material

MCM-41: *Mobil Composition of Matter No. 41*

MS: Massenspektrometrie

NLDFT: *Nonlocal*-Dichtefunktionaltheorie

NMR: Kernspinresonanz (*nuclear magnetic resonance*)

PAN: Polyacrylnitril

PC: Propylencarbonat

PDI: Polydispersivitätsindex

PEG: Polyethylenglykol

PEG_{20H}: Lineares Polyethylenglykol, Polyethylenglykol mit zwei terminalen Hydroxylgruppen

PEG_{30H}: Glycerol Ethoxylat

PEIS: Spannungsabhängige elektrochemische-Impedanzspektroskopie

PMMA: Polymethylmethacrylat

PUR: Polyurethan

PVC: Polyvinylchlorid

PVDF: Polyvinylidifluorid

PVDF-HFP: Polyvinylidifluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer

REM: Rasterelektronenmikroskop

RT: Raumtemperatur

SAXS: Kleinwinkel-Röntgenstreuung (*Small-angle X-ray scattering*)

SEI: Solid electrolyte interface

T-50%: Temperatur bei der die Hälfte des Massenverlustes erreicht wird

TEOS: Tetraethylorthosilikat

TG: Thermogravimetrie

TPU: Thermoplastisches Polyurethan

UMTS: Universal Mobile Telecommunications System

VC: Vinylcarbonat

Vol.: Volumen

VTF: Vogel-Tamman-Fulcher

Verwendete Formelsymbole

α : Partikelradius bzw. lokale Krümmung

β : Dicke der inneren Helmholtz-Schicht

δ : Gangunterschied

δ : Deformationsschwingung

ε : Flüssigelektrolyt-Anteil

ε_0 : Permittivität des Vakuums

ε_{rs} : Relative Permittivität

ζ : Zetapotential (Potential an der Scherebene)

η : Viskosität

θ : Einfallswinkel der Röntgenstrahlen

κ^{-1} : Debye-Länge

λ : Wellenlänge

ν : Valenzschwingung

ν_{as} : Asymmetrische Valenzschwingung

ν_e : Elektrophoretische Geschwindigkeit

ν_s : Symmetrische Valenzschwingung

φ_I : Phasenverschiebung des Stroms

ρ : Schaukelschwingung

ρ_{BuOH} : Dichte 1-Butanol

$\rho_{Partikel}$: Materialdichte des Partikels

σ : Leitfähigkeit

τ : Zeitintervall des Streulichtintensitätsvergleiches für die DLS

σ_0 : Grenzleitfähigkeit

χ_c : Kristalliner Anteil

ψ^0 : Oberflächenpotential

ψ^d : Oberflächenpotential der äußeren Helmholtz-Ebene, bzw. das Stern-Potential

ψ^i : Oberflächenpotential der inneren Helmholtz-Ebene

ω : Kreisfrequenz

ω : Wippschwingung

ΔC_p : Stufenhöhe des Glasübergangs

ΔH_f : Schmelzenthalpie

ΔH_f^0 : Schmelzenthalpie einer vollständig kristallinen Probe

$\Delta H_{\text{kristall}}$: Kristallisationsenthalpie

$\Delta m_{200-600}$: Massenverlust zwischen 200 und 600 °C

$\Delta m_{\text{RT-200}}$: Massenverlust zwischen Raumtemperatur und 200 °C

$\Delta m_{200-600 \text{ kor}}$: Massenverlust zwischen 200 und 600 °C um den physisorbierten Anteil korrigiert

Φ : Wärmestrom

a_m : Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls

c_{funkt} : Stoffmengenkonzentration Funktionalisierungsgruppen pro Gramm Ausgangsmaterial

$c_{\text{funkt Komposit}}$: Stoffmengenkonzentration Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material

d : Abstand zweier Beugungsebenen

d^{ek} : Dicke der hydrodynamisch unbeweglichen Schicht (*hydrodynamic stagnant layer*)

d^{HS} : Dicke der inneren- und äußeren Helmholtzschicht bzw. der Stern-Schicht

d_{DLS} : Hydrodynamischer mittels DLS bestimmter Partikeldurchmesser

d_p : Polymerdicke

d_{Partikel} : Partikeldurchmesser

$d_{\text{Oktaederlücke}}$: Durchmesser der Oktaederlücke einer dichtesten Kugelpackung

$d_{\text{Tetraederlücke}}$: Durchmesser der Tetraederlücke einer dichtesten Kugelpackung

k_B : Boltzmann-Konstante

k : Zellkonstante

m_{Komposit} : Masse des Komposits

m_{Polymer} : Masse des Polymers

p : Dampfdruck des Adsorptivs

p_0 : Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs

r_H : Hydrodynamischer Radius

t : Zeit

u_e : Elektrophoretische Mobilität

w : Gewichtsanteil

w_{trocken} : Gewichtsanteil der trockenen Polymermembran

A : Präexponentieller Faktor

A_{BET} : Spezifische Oberfläche nach *BET*-Gleichung

A_{E} : Elektrodenfläche

$A_{\text{theoretisch}}$: Theoretische spezifische Oberfläche auf Basis des Partikeldurchmessers

C : Stoffkonstante

C_{Kond} : Kapazität

D_{Dif} : Diffusionskoeffizient

D_{Pore} : Porendurchmesser

E : Elektrische Feldstärke

E_{a} : Aktivierungsenergie

$G(\tau)$: Autokorrelationsfunktion der Streulichtintensität in Abhängigkeit des Zeitintervalls τ

I : Strom

I_0 : Stromamplitude

I_{Elekt} : Ionenstärke des Elektrolyten

$I(t)$: Streulichtintensität in Abhängigkeit der Zeit

L : Induktivität

$M_{\text{funkt. org}}$: Molekulargewicht des organischen Anteils der Oberflächenfunktionalisierung

M_{H} : Wasserstoff-Molekulargewicht

$M_{\text{SiO}_{1.5}}$: Molekulargewicht von Silizium und 1.5 Sauerstoffatomen

M_{Si} : Silizium-Molekulargewicht

N_A : Avogadro-Konstante

P : Porosität

R : Widerstand

T : Temperatur

T_0 : Idealisierte Glasübergangstemperatur

T_c : Kristallisationstemperatur

T_g : Glasübergangstemperatur

T_m : Schmelztemperatur

T_{Peak} : Peak-Temperatur

U : Spannung

U_0 : Spannungsamplitude

U_C : Spannung eines Kondensators

U_L : Spannung einer Spule

U_R : Spannung eines Widerstandes

V_{ads} : Adsorbiertes Gasvolumen

V_{mol} : Molares Volumen des kondensierten Gases

V_{Mono} : Adsorbiertes Gasvolumen einer Monolage

V_P : Polymervolumen

W_D : Probengewicht im trockenen Zustand

W_W : Probengewicht mit 1-Butanol gequollen

Z : Impedanz

Z' : Frequenzunabhängige Impedanz (Realteil)

Z'' : Frequenzabhängige Impedanz (Imaginärteil)

Z_C : Impedanz einer Kapazität

Z_{CPE} : Impedanz einer nicht idealen Kapazität

Z_{Gesamt} : Gesamtimpedanz

Z_L : Impedanz einer Induktivität

1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien sind der Grundstein des Wandels hin zu einer immer stärker digitalisierten Gesellschaft mit einer Vielzahl an mobilen elektronischen Geräten.

Seit Einführung der ersten kommerziellen sekundären (wiederaufladefähigen) Lithium-Ionen-Batterie durch Elektronikkonzern *Sony* im Jahr 1991 hat diese Technologie das Alltagsleben vieler Menschen verändert.^[2] Lithium-Ionen-Batterien sind heutzutage im Wesentlichen in drei Sektoren anzutreffen: Unterhaltungs- und Haushaltselektronik, stationäre Speicherung elektrischer Energie sowie Elektromobilität (vgl. Abb. 1).

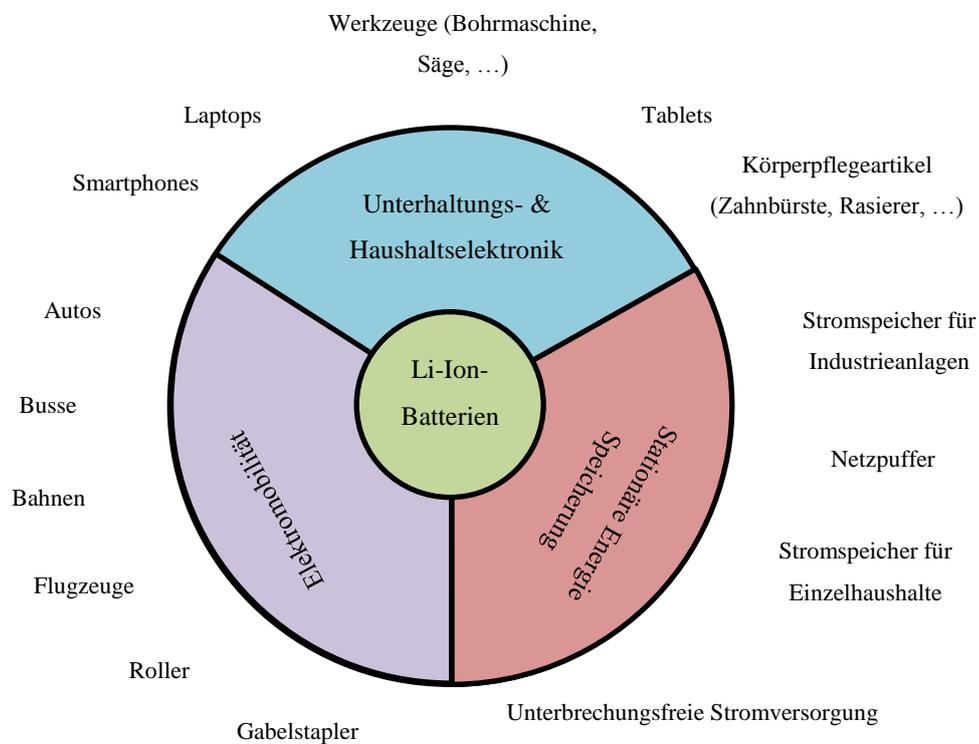


Abb. 1: Wesentliche Anwendungen der Lithium-Ionen-Batterien. Abbildung nach Ding *et al.*^[3]

Diese Breite unterschiedlicher Anwendungsmöglichkeiten basiert auf der Ausgeglichenheit von Leistungskapazität und Energiekapazität der Lithium-Ionen-Batterien (siehe Abb. 2).

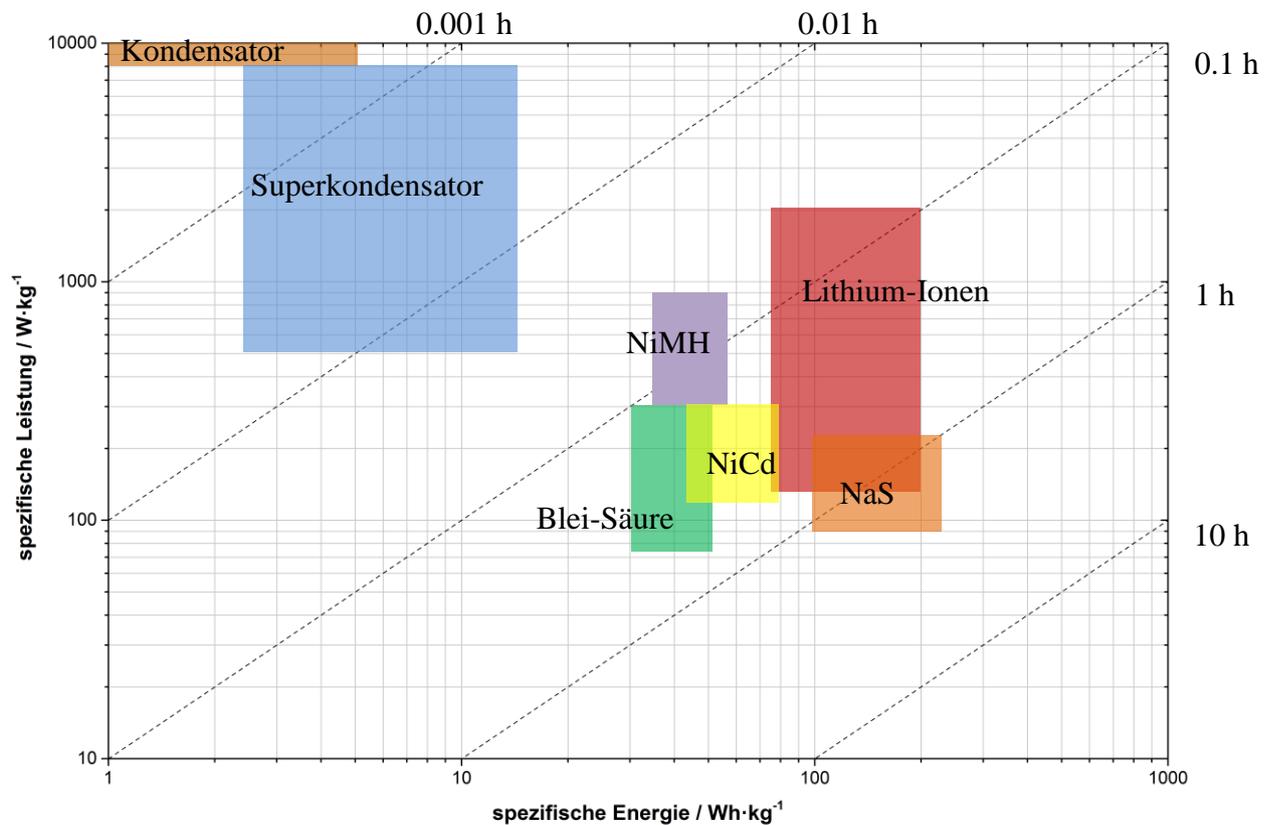


Abb. 2: Ragone-Diagramm einiger elektrochemischer Energiespeichersysteme, welche kommerzielle Anwendung finden. NiCd: Nickel-Cadmium, NiMH: Nickel-Metallhydrid und NaS: Natrium-Schwefel. Abbildung nach Luo *et. al.*^[4] mit zusätzlichen Werten von Köhler *et al.*^[5] Die diagonalen gestrichelten Linien geben die jeweilige Entladezeit an.

Am Anfang der Einführung der kommerziellen Lithium-Ionen-Technologie Einführung stand primär die Unterhaltungselektronik im Vordergrund. So war bereits das erste Gerät, welches mit sekundären Lithium-Ionen-Batterien vertrieben wurde, ein Camcorder der Firma *Sony*.^[2] Einen rasanten Anstieg nahm die Produktion sekundärer Lithium-Ionen-Batterien durch deren Einbau in Mobiltelefone ab Mitte der neunziger Jahre. Das ermöglichte eine wesentliche Verkleinerung dieser Geräte im Vergleich zur vorher verwendeten Nickel-Metallhydrid-Technologie.

Durch Optimierung sowohl der Mobilfunktechnik wie auch der Zelltechnik konnten die Mobiltelefone mit immer geringerem Gewicht und ungefähr konstanter Kapazität hergestellt werden. Durch Einführung des *UMTS*-Mobilfunks ab 2004 sowie der Verbreitung der Smartphone-Technik ab 2007 kehrte sich dieser Trend um: Es wurden zunehmend größere Akkus verbaut und das Gewicht der Geräte nahm zu (s. Abb. 3).

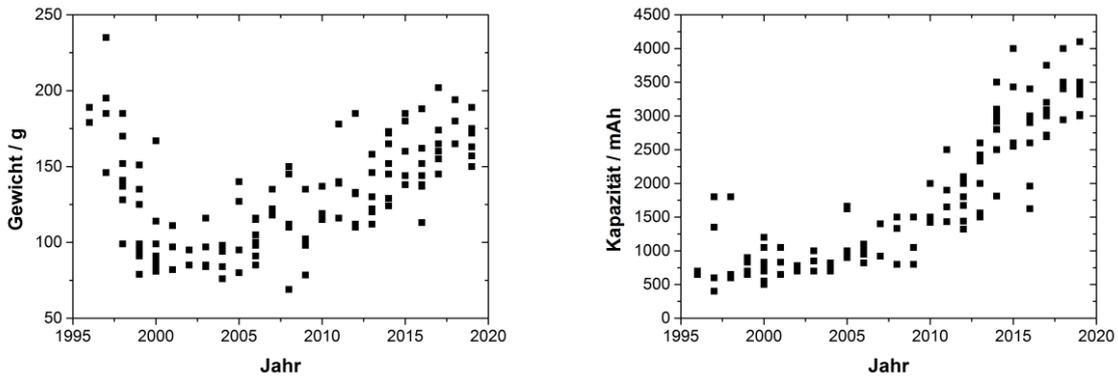


Abb. 3: Gesamtgewicht der Geräte (links) und Akku-Kapazität (rechts) je Markteinführungsjahr ausgewählter Modelle der Hersteller Apple, Bosch, BenQ-Siemens, Huawei, Nokia, Panasonic, Samsung, Siemens, Sony. Daten aus Quelle ^[6].

Diese Entwicklung führte zu einem weiteren Anstieg der produzierten Lithium-Ionen-Zellen, sodass im Jahr 2010 weltweit bereits 21 GWh Lithium-Ionen-Batterien für tragbare elektrische Geräte hergestellt wurden. Folgender Vergleich verdeutlicht den rasanten Zuwachs von Zellproduktion und Energie-Kapazität: Im Jahr 1996 wurde mit 114 Millionen Zellen erstmals mehr als eine GWh Energie-Kapazität produziert, im Jahr 2000 waren es bereits ca. 520 Millionen Zellen mit ungefähr 5.5 GWh (s.a. Abb. 4).

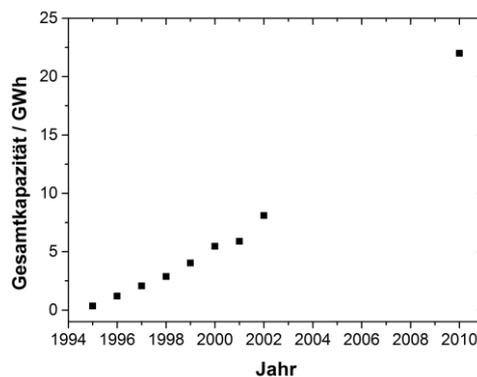


Abb. 4: Produzierte Gesamtkapazität an Lithium-Ionen-Batterien pro Jahr. Daten für 1995 -2002 mit der Annahme einer Kapazität von 3 Ah pro Zelle mit einer Spannung von 3.5 V nach Brodd^[7] und der Wert für 2010 nach Ding *et al.*^[3]

Während in den ersten 20 Jahren des kommerziellen Lithium-Ionen-Batterie Marktes die portable Unterhaltungselektronik wesentlicher Wachstumsfaktor war, rücken seit 2010 zunehmend auch die Anwendungen Elektromobilität und Speicherung in den Fokus. Für Erstere ist insbesondere eine Maximierung der volumetrischen und gravimetrischen Speicherung notwendig. Für beide Sektoren sind daneben eine hohe Flexibilität der Last (Lade- und Entladestrom) und eine gute Zyklenstabilität notwendig. Dieser begonnene und prognostizierte Wachstumsprozess wird in Abb. 5 deutlich. Während im Jahr 2010 21 GWh für portable Geräte und eine GWh zur stationären Speicherung produziert wurden, beträgt die Gesamtkapazität im Jahr 2015 bereits 45 GWh, von denen fast 30 % auf Anwendungen im Bereich der Elektromobilität entfallen. In diesem Bereich wird auch das stärkste Wachstumspotential gesehen, sodass im Jahr 2030 über 60 % der Batteriekapazität auf diesen entfallen soll.

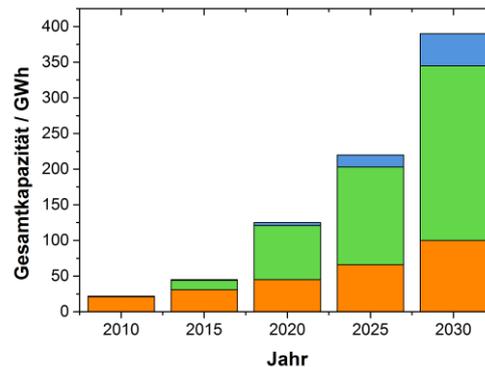


Abb. 5: Produzierte Gesamtkapazität an Lithium-Ionen-Batterien nach Jahr. Farblich gekennzeichnet ist die jeweilige Anwendung: **Portable Elektronik**, **Elektromobilität**, **Stationäre Speicherung**; ab 2020 prognostizierte Werte, Daten von Zubi *et al.*^[8]

Wie bereits in Abb. 2 gezeigt, ist die Lithium-Ionen-Batterie-Technologie gerade im Bereich der Elektromobilität aufgrund der gleichzeitig hohen Energie- und Leistungsdichte anderen Batterie-Systemen überlegen.

Etwas anschaulicher wird dieses bei Betrachtung der Reichweite in Abhängigkeit von der Batteriekapazität unter Berücksichtigung des Mehrverbrauches durch das Batteriegewicht (s. Abb. 6). So würde ein Fahrzeug mit 1000 kg Eigengewicht inklusive einer 200 kg schweren Batterie eine Reichweite von ca. 180 km aufweisen, während dieses theoretische Fahrzeug mit einer Nickel-Metallhydrid-Batterie lediglich ca. 95 km und mit einer Blei-Säure-Batterie ca. 45 km erreichen würde. Des Weiteren wird aus dieser theoretischen Betrachtung auch deutlich, dass eine Batterie im mobilen Bereich nicht beliebig groß skaliert werden kann, sondern stets ein Optimum zwischen möglicher Reichweite und erhöhtem Energieverbrauch durch das Batteriegewicht gewählt werden muss.

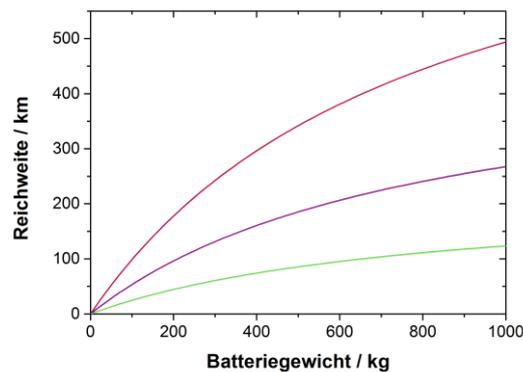


Abb. 6: Reichweite in Abhängigkeit des Batteriegewichtes für die Systeme **Lithium-Ionen** mit $120 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, **Nickel-Metallhydrid** mit $65 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ und **Blei-Säure** mit $30 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Annahmen: Gewicht des Fahrzeugs ohne Batterie: 800 kg, Verbrauch: $0.135 \text{ Wh}\cdot\text{km}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$. Abbildung und Berechnung nach Broussely *et al.*^[9]

Mit den Anwendungen im Mobilitätssektor sowie der stationären Speicherung steigt allerdings auch die jeweils installierte Energiemenge. Während in einem heutigem Smartphone ca. 10 – 15 Wh gespeichert sind, beträgt die Menge an gespeicherter Energie im Airbus 350 XWB 2.3 kWh und in heutigen Elektroautos mit höchster Reichweite ca. 100 kWh.^[6,10,11] Obwohl die gespeicherte Energie (bezogen auf das Tankvolumen) bei klassischen Verbrennungsfahrzeugen gegenüber Elektroautos deutlich höher ist (493 kWh bei einem 50 L Dieseltank gegenüber 100 kWh eines Elektroautos),^[11,12] steht die Batterie des Elektroautos im besonderen Sicherheitsfokus. Dieses liegt an wesentlichen Gefahren, die von der Batterie ausgehen, welche zur Selbstentzündung bis hin zur Explosion dieser führen könnten. Der wesentliche Auslöser hierfür ist der so genannte *Thermal Runaway*.^[13] Dieser beschreibt eine Temperaturgrenze ab der eine thermische Zersetzung der Batteriezelle nicht mehr aufgehalten werden kann.

In erster Linie ist das vom Kathodenmaterial abhängig. Aus diesem Grund wird in großskaligen Anwendungen fast immer auf Lithiumcobaltoxid verzichtet, welches am Anfang der Lithium-Ionen-Batterien-Einführung das Kathodenmaterial darstellte.^[8,14]

Die Nutzung der Lithium-Ionen-Batterien in immer größeren Maßstäben war begleitet von einzelnen aufsehenerregenden Zwischenfällen,^[15,16] welche dazu führten, dass die Sicherheitsanforderungen für diese Technik stärker in den Fokus gerückt wurden. Weiterhin stand jedoch gleichzeitig die Leistungsmaximierung der Zellen an. Sicherheitsspezifisch stehen drei Bauteile der Batterie im Fokus.^[11,16]

- Kathode: Erhöhung der thermischen Stabilität, Erhöhung der Kapazität
- Elektrolyt mit Separator: Solidifizierung, Verwendung von schwerer entzündlichen Materialien, Einsatz von Materialien mit geringerer Toxizität
- Anode: Ersatz des Kohlenstoffes, Materialien für größere Spannungsfenster, welche schneller Lithium interkalieren und geringeres Risiko der Dendriten-Bildung aufweist

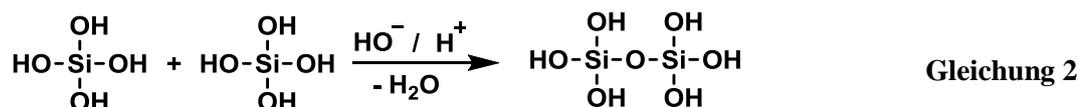
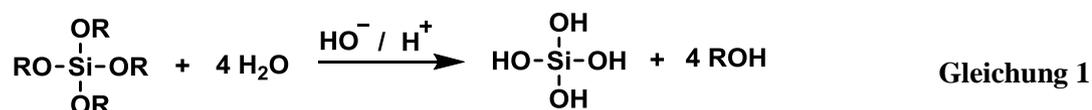
Neben diesen Punkten steht bei allen drei Bauteilen auch ein möglichst breites Temperaturanwendungsfenster im Fokus, um in allen klimatischen Gegenden Elektromobilität anbieten zu können. Weiterhin ist aber auch ein enormer Preisdruck entscheidend. Zur großflächigen Verbreitung der Elektrofahrzeuge ist es notwendig, dass diese preislich mit herkömmlichen Fahrzeugen (mit Verbrennungsmotor) konkurrieren können, wofür ein Preis von höchstens 150 US-Dollar pro kWh als erforderlich angesehen wird.^[17] Aktuell liegt der Wert etwas unterhalb von 300 US-Dollar pro kWh.^[11,17] Wesentliche Einsparpotentiale werden auf Materialseite im Bereich der Kathode gesehen, während im Bereich des Elektrolyten und des Separators das geringste Einsparpotential vorzuliegen scheint. Dieses hat zur Folge, dass am Beispiel der Lithium-Eisenphosphat-Batterie 2030 ca. 20 % der Herstellungskosten durch Separator und Elektrolyt verursacht werden sollen, während es im Moment ca. 10 % sind.^[18] Dieses kann dahin gedeutet werden, dass aufgrund der hohen Relevanz dieser Bauteile für die Batteriesicherheit keine wesentlichen Kosteneinsparungen gesehen werden. Andererseits kann dieses aber auch dahin gedeutet werden, dass diese Materialien hinsichtlich der Kosteneffizienz am weitesten optimiert sind.

2 Theorie

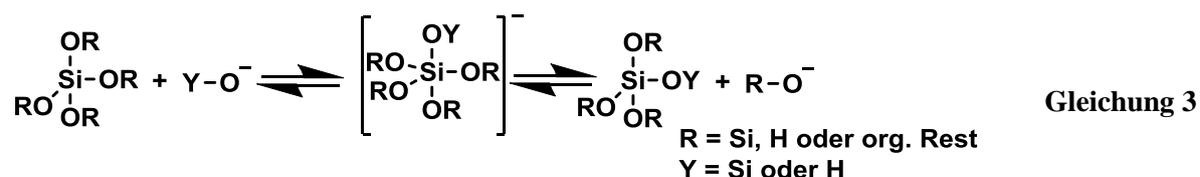
2.1 Silica-Nanopartikel

Silica ist ein Material, welches die unterschiedlichsten Strukturen und Formen ausbilden kann. Dieses ist insbesondere aus der Natur in Form von Versteinerungen bekannt. Ursächlich für diese Vielfalt an Strukturen ist das Kondensations- und Hydrolyse-Gleichgewicht der Ortho-Kieselsäure.

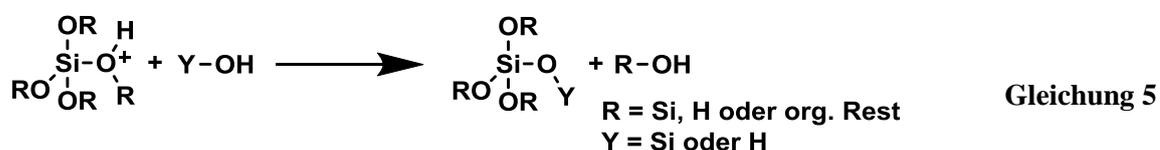
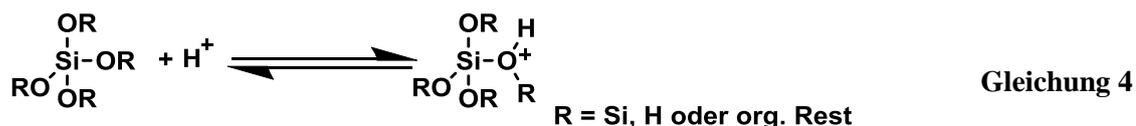
Durch Verwendung von Ortho-Kieselsäure-Alkoxylate lässt sich auch chemisch eine Vielzahl von Strukturen erzeugen. Die hierfür zugrundeliegenden Reaktionen sind in Gleichung 1 (Hydrolyse) und Gleichung 2 (Kondensation) vorgestellt.



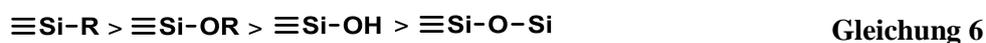
Je nach pH-Wert unterscheiden sich diese beiden Reaktionen hinsichtlich ihres Übergangszustandes bzw. Reaktionsmechanismus. Im basischen Milieu findet eine nukleophile Substitutionsreaktion des Typs $S_{\text{n}}2$ statt. Das Siliziumzentralatom wird durch ein Nukleophil angegriffen. Es bildet sich ein negativ geladener trigonal bipyramidaler Übergangszustand und anschließend tritt die deprotonierte Alkoxylat- bzw. Hydroxylgruppe aus (siehe Gleichung 3).^[19] In diesem Fall ist eine möglichst niedrige Elektronendichte für die Stabilisierung des Übergangszustandes für die Reaktion notwendig. Dementsprechend verhält sich bei diesem Mechanismus die Reaktivität der Siliziumzentralatome entgegengesetzt zu der Reaktivität der Siliziumzentralatome im sauren Milieu.



Im sauren Milieu hingegen wird die Hydroxyl- bzw. Alkoxygruppe protoniert, sodass eine positiv geladene Spezies vorliegt und jeweils eine stabile Abgangsgruppe gebildet wird (siehe Gleichung 4).^[19] Dieses führt zu einer Reduktion der Elektronendichte am Siliziumatom, sodass dieses elektrophil wird und dadurch für Angriffe durch Wasser oder Silanolgruppen zugänglich wird (siehe Gleichung 5).^[19] Eine erhöhte Elektronendichte am Siliziumzentralatom begünstigt die Protonierung der Abgangsgruppe, sodass dieses insgesamt in der Reaktivität erhöht ist.



Die Elektronendichte am Siliziumzentralatom hängt von den induktiven Effekten bzw. der Elektronegativität der gebundenen Gruppen ab. Somit ergibt sich mit absteigender Elektronendichte die in Gleichung 6 dargestellte Reihenfolge.



Die unterschiedlichen Mechanismen machen deutlich, dass im basischen Milieu bereits kondensierte Siliziumzentralatome die höchste Reaktivität aufweisen, während im sauren Milieu die am geringsten kondensierten und auch am geringsten hydrolysierten Siliziumzentralatome die höchste Reaktivität aufweisen. In Abb. 7 wird dieses verdeutlicht. Während im sauren Milieu die Reaktionen a), c) und e) am Wahrscheinlichsten sind, sind im basischen Milieu die Reaktionen b) und d) am wahrscheinlichsten.

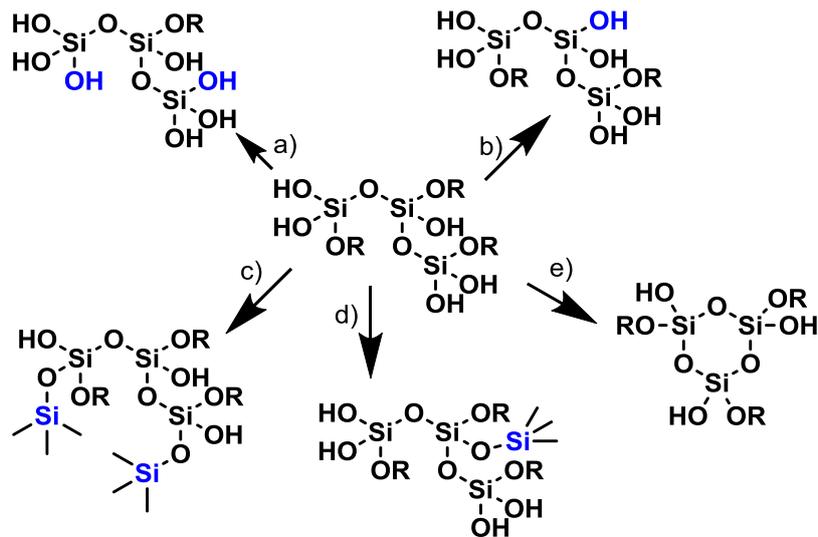


Abb. 7: Reaktivität der unterschiedlichen Siliziumzentralatome. Abbildung nach Schubert *et al.*^[19]

Diese unterschiedliche Reaktivität hat zur Folge, dass im sauren Milieu eher kettenförmige Strukturen erhalten werden, während im basischen Milieu sphärische relativ hoch kondensierte Partikel erhalten werden.

Im Jahr 1968 stellten Stöber *et al.* einen relativ einfachen und robusten Weg vor, Silica-Nanopartikel mit eingestellter Größenverteilung zwischen 50 nm und 2 μm zu erhalten.^[20] Das Konzept basiert auf Tetraethylorthosilikat (TEOS), Ammoniak, Wasser sowie unterschiedlichen Estern und Alkoholen bzw. Gemischen derselben.

Wesentlich bei diesem Konzept ist die Größenkontrolle durch die Wasser- und Ammoniak-Konzentration. So wurde als Ergebnis festgestellt, dass bei einem System mit 0.28 M TEOS, 8 M Wasser und 8 M Ammoniak mit ca. 800 nm die größten Partikel erhalten wurden, während mit geringeren Ammoniak-Konzentrationen und/oder geringeren sowie auch höheren Wasserkonzentrationen die Partikelgröße geringer ausfiel.^[20] Diese zugrundeliegende Silica-Nanopartikel-Synthese wird häufig als Stöber-Prozess oder auch Stöber-Synthese bezeichnet. Außerdem werden auch die aus derartiger Synthese erzeugten Partikel als Stöber-Partikel bezeichnet.

Die Parameter dieses Systems wurden in den Folgejahren näher untersucht, wobei die Arbeit von H. Giesche^[21] aus dem Jahr 1994 hervorzuheben ist. Dieser untersuchte zusätzlich auch den Einfluss der Temperatur. Dabei wurde festgestellt, dass eine erhöhte Temperatur in der Regel die Synthese beschleunigt und die Monodispersität verbessert, während im Verhältnis kleinere Partikel hergestellt werden. Lediglich bei erhöhten Wasserkonzentrationen zeigt die Temperatur keinen Einfluss auf die Breite der Größenverteilung.^[21]

Obwohl dieses Synthesekonzept bereits lange bekannt ist, wird über die zugrundeliegenden Mechanismen immer noch diskutiert.

Hierbei sind zwei grundlegende Prinzipien vorzustellen:

- Klassisches LaMer –Verhalten mit einem Monomer-Additionsmodell
- Aggregatadditionsmodell

Das klassische LaMer-Modell geht zurück auf die Arbeit von LaMer *et al.*, welche einen Mechanismus zur Bildung monodisperser Hydrosolle postulierten.^[22] In diesem Modell wird zwischen drei Phasen differenziert (vgl. Abb. 8). Bei der ersten Phase (I) handelt es sich um einen Einleitungsschritt, bei dem die Konzentration der gelösten reaktiven Monomerspezies über dessen Löslichkeit ansteigt. Im zweiten Schritt (II) kommt es zur Übersättigung des gelösten Monomers, wodurch die Aktivierungsbarriere der Nukleation überwunden wird, daher Nukleation einsetzt und die Monomerkonzentration nach einer maximalen Übersättigung abnimmt. In der dritten Phase (III) fällt durch die Nukleation die Konzentration an gelöstem Monomer wieder unter die kritische Konzentration zur Nukleation. Es liegt aber weiterhin eine Übersättigung der Monomerkonzentration vor, sodass ein diffusionskontrolliertes Partikelwachstum stattfindet.

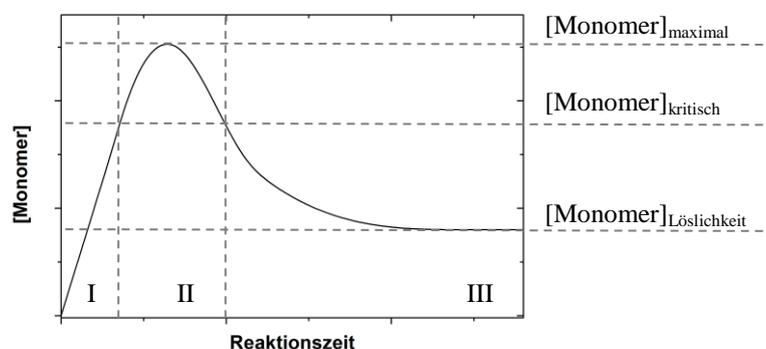


Abb. 8: Schematische Nanopartikel-Bildung nach LaMer *et al.*^[22]

Wesentliche Arbeiten, die auf dem Monomer-Additionsprozess aufbauen, sind die von Matsoukas *et al.*^[23] und Harris *et al.*^[24] Grundlage für ihre Annahme ist unter anderem eine relativ lange Wachstumsperiode, während die maximale Partikelkonzentration bereits nach einem Initiierungsschritt erreicht wurde.

Wesentliche Arbeiten, die das Aggregatadditionsmodell verfolgen, sind die von Bogush *et al.*^[25] sowie die von H. Gesche.^[21] Diese beobachteten kinetische Abhängigkeiten, die nicht in Übereinstimmung mit dem LaMer-Modell stehen. Das beobachtete Partikelwachstum entsprach nicht einem diffusionskontrollierten Prozess, sondern eher einem oberflächenreaktionsbestimmten- oder aggregativen-Wachstumsprozess.^[25] H. Gesche beobachtete des Weiteren eine Aggregation von Primärpartikeln zu größeren Einheiten.^[21]

Jüngere Arbeiten zeigten, dass diese Modelle zusammenzubringen sind und von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängen.^[26] Huang *et al.* formulierten in Form eines modifizierten LaMer-Modells, bei dem zusätzlich die Partikelkonzentration betrachtet wurde, eine Theorie, welche beide Mechanismen zusammen führt.^[27] Während bei dem klassischen LaMer-Modell die Partikelkonzentration nach der Nukleationsphase konstant bleibt, nimmt diese im modifizierten Modell in der Wachstumsphase exponentiell ab, welches als Agglomeration der Primärpartikel betrachtet werden kann (siehe Abb. 9).

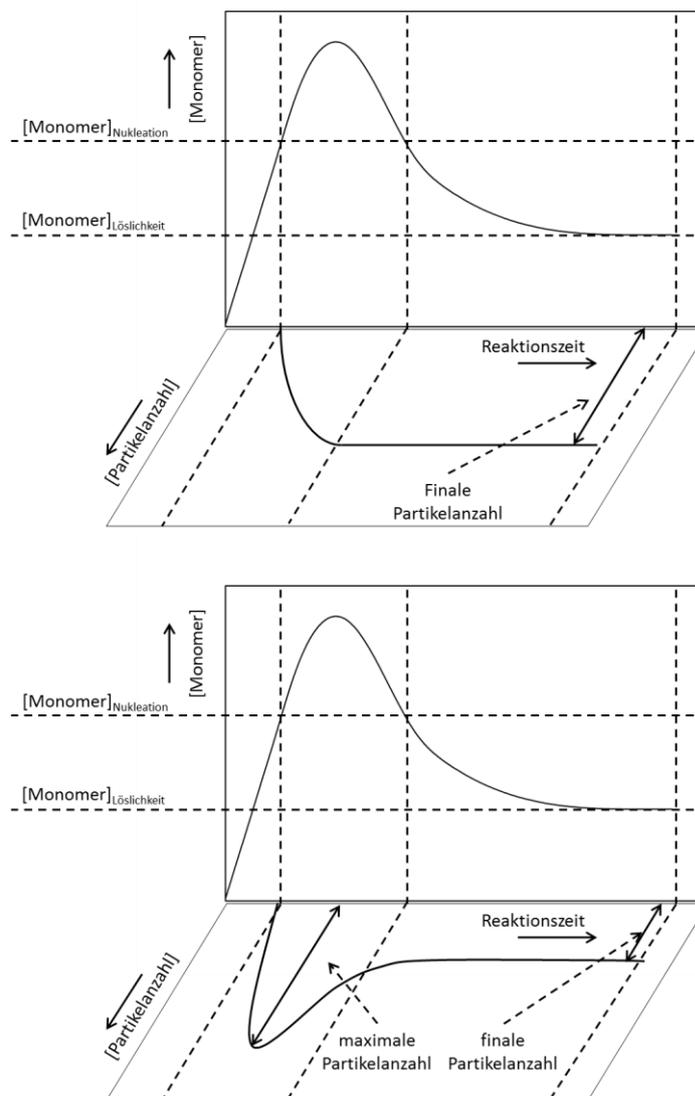


Abb. 9: Modifiziertes LaMer-Modell nach Huang *et al.*^[27] Oben: Klassisches LaMer-Modell. Unten: Für den Stöber-Prozess modifiziertes Modell.

Plumeré *et al.* brachten ebenfalls diese Prozesse zusammen und definierten die Gesamtreaktion in einem dreiteiligen Prozess aus Nukleation, Aggregation und Wachstum.^[28] Hierbei wurde außerdem analysiert, in wie weit sich die jeweiligen Parameter beeinflussen. Dieses ist in Abb. 10 dargestellt.

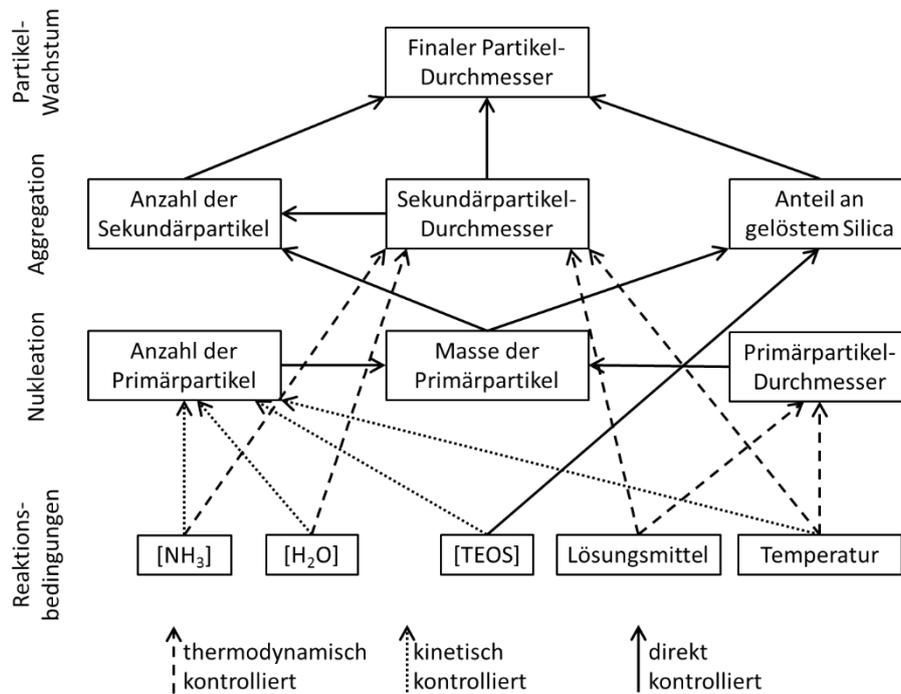


Abb. 10: Modell über die Phasen und Abhängigkeiten der Stöber-Synthese nach Plumeré *et al.*^[28]

Carcouet *et al.* zeigten ebenfalls, dass im Stöber-Prozess am Anfang Primärpartikel gebildet werden, welche sich zu Aggregaten zusammenlagern.^[29] Zum Teil kollabieren diese Primärpartikel allerdings und gehen in Lösung über. Die so erhaltenen Partikel weisen aufgrund der Aggregation eine himbeerartige Struktur auf, welche mit Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen belegt werden konnte.

Han *et al.* untersuchten weiter, in wie weit nach einer ersten Primärpartikel-Agglomeration der Wachstumsschritt gesteuert werden kann, sodass dieser nur auf einem Monomer-Additionsmechanismus beruht.^[30] Hierbei wurde festgestellt, dass eine Ammoniakkonzentration ≥ 0.95 M notwendig ist, um diese beiden Prozesse voneinander zu trennen. Bei einer geringeren Ammoniakkonzentration erfolgt die Hydrolyse des TEOS unvollständig und verlängert dadurch den Zeitraum, über den Primärpartikel gebildet werden.

2.2 Lithium-Ionen-Batterie

Hinsichtlich der Lithium-Ionen-Batterie gibt es in Bezug auf die Geschichte, Funktion, eingesetzte Materialien, kommerzielle Systeme und weiteren Entwicklungen eine Vielzahl an Publikationen, auf die an dieser Stelle verwiesen wird.^[3,8,15,31–35] Daher wird an dieser Stelle das Grundprinzip der Lithium-Ionen-Batterie vorgestellt und die wesentlichen Beiträge der Chemie-Nobelpreisträger von 2019 zur Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie präsentiert. Im folgenden Kapitel wird detaillierter auf den für diese Arbeit wesentlichen Bestandteil, den Elektrolyt, eingegangen.

Bei Batterien ist grundsätzlich zwischen primärer (zur einmaligen Nutzung) und sekundärer (wiederaufladefähige) Technik zu unterscheiden. Sofern nicht explizit erwähnt, wird in dieser Arbeit stets über die sekundäre Lithium-Ionen-Batterie gesprochen.

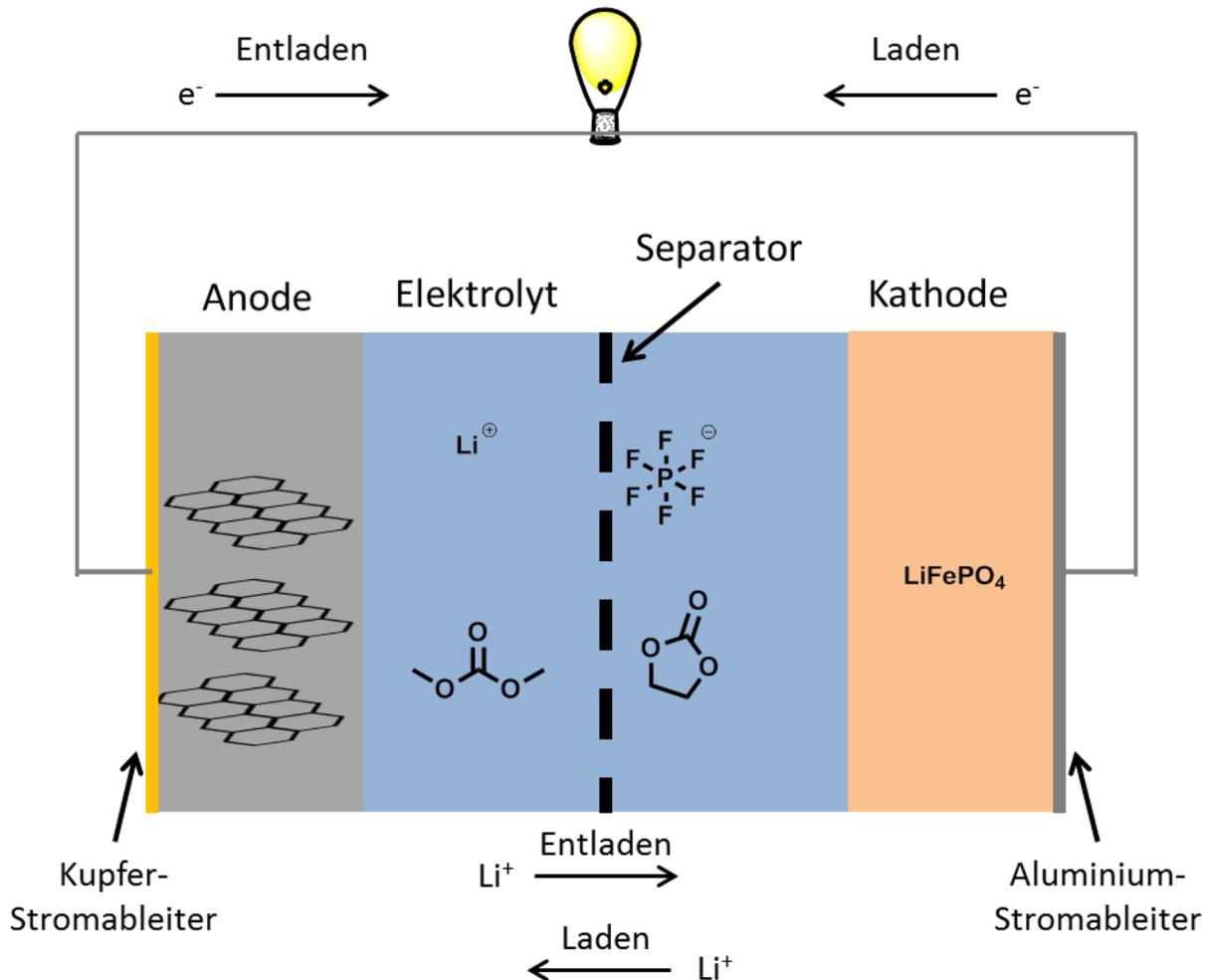


Abb. 11: Schematischer Aufbau und Funktion einer Lithium-Ionen-Batterie.

In Abb. 11 ist der Aufbau und das Funktionsprinzip der Lithium-Ionen-Batterie exemplarisch dargestellt. Die Batterie besteht aus Anode und Kathode. In diese Elektroden werden Lithium-Ionen beim Laden und Entladen interkaliert und deinterkaliert. Klassische Elektroden-Materialien sind für Anoden in erster Linie verschiedene Kohlenstoffverbindungen und Lithium-Titanat. Silicium-Kohlenstoff-Verbundmaterialien werden als zukünftiges Anodenmaterial betrachtet. Kommerzielle Kathoden-Materialien sind Cobaltoxid, Lithium-Eisenphosphat, Lithiummanganoxid wie auch Lithiummischoxide aus Cobalt, Nickel, Mangan und Aluminium.^[3,35]

Diese Materialien unterscheiden sich insbesondere in Bereichen der Energiekapazität, Zyklen-Stabilität, elektrochemischen Potentials und intrinsischer Sicherheit.^[3,16]

Die beiden Elektroden werden durch einen elektrisch isolierenden, aber Lithium-Ionen leitenden Elektrolyten verbunden. Zur Lithium-Ionen-Leitfähigkeit ist es notwendig, dass Lithium-Ionen in diesem vorliegen. Je nachdem, welcher Elektrolyt verwendet wird, ist zusätzlich ein Separator notwendig, welcher insbesondere einen Kurzschluss zwischen den Elektroden verhindern soll. In erster Linie stehen hierbei das Verhindern von Dendritenwachstum sowie eine vollständige Trennung der Elektroden bei erhöhten Temperaturen im Fokus.^[36] Bezüglich des Elektrolyten gibt es neben klassischen Flüssigelektrolyten auf Basis organischer Carbonate auch Polymerelektrolyte. Wesentliche Anforderungen sind eine gute Lithium-Ionen-Leitfähigkeit innerhalb des Temperaturbereiches geplanter Anwendungen sowie eine elektrochemische Stabilität gegenüber den Elektrodenpotentialen und eine thermische Stabilität innerhalb der erwarteten Betriebstemperaturen. Im folgenden Kapitel werden die unterschiedlichen Elektrolyte näher vorgestellt.

Für ihre Beiträge zur Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterie wurden John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham und Akira Yoshino im Jahr 2019 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.^[37] Ihre Beiträge zur Lithium-Ionen-Batterie werden daher an dieser Stelle vorgestellt. Im Jahr 1975 publizierten Whittingham *et al.* die mögliche Interaktion von Lithium in Titandisulfid über den kompletten stöchiometrischen Bereich zwischen 0 und 1 Lithiumatom je Titandisulfidmolekül. Diese Entdeckung führte im Folgejahr zur Vorstellung einer wiederaufladefähigen Lithium-Ionen-Batterie mit metallischer Lithiumanode und Lithiumtitandisulfid als Kathode.^[38]

Allerdings war die nutzbare Zellspannung von 2.5 V relativ klein. Die Suche nach alternativen stabileren Anodenmaterialien, welche allerdings ein höheres Potential aufweisen würden, wie z.B. Graphit würde dieses Elektrochemische Fenster weiter reduzieren und somit auch die speicherbare Energie. Aus diesen Gründen wurde neben stabileren Anodenmaterialien nach Kathodenmaterialien mit höheren Potentialen gesucht. Hierbei gelang der Gruppe um John B. Goodenough mit der Entdeckung von Lithiumcobaltdioxid der Durchbruch. Dieses Material ist geometrisch ähnlich zu den bereits bekannten Lithiumtitandisulfid und ist ebenfalls in der Lage Lithiumkationen zu interkalieren. Allerdings ermöglicht dieses Material deutlich höhere Spannung von über 4 V.^[39] Mitte der 1980er Jahre Akira Yoshino diese Entwicklungen fort und kombinierte dieses Kathodenmaterial mit einer Petrolkoks basierten Anode und patentierte diese wiederaufladefähige Lithium-Ionen-Batterie.^[40,41] Dieses war schließlich die Basis für die erste kommerziell erhältliche wiederaufladefähige Lithium-Ionen-Batterie von Sony im Jahr 1991.^[2,41]

2.2.1 Elektrolyte

Die Anforderungen an einen Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien wurden 2010 von Goodenough *et al.*^[32] gut zusammengefasst und besitzen weiterhin Gültigkeit.

Die Anforderungen gemäß Goodenough *et al.* sind:^[32]

- Stabil über ein großes Potentialfenster
- Erhalt einer stabilen Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Volumenänderung der Elektroden-Partikel
- Eine Lithium-Ionen-Leitfähigkeit über $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Eine elektrische Leitfähigkeit unter $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Eine möglichst hohe Lithium-Ionen-Überführungszahl (im besten Fall nahe 1)
- Chemische Stabilität über den Anwendungstemperaturbereich sowie der Batterietemperatur bei hoher Leistung
- Chemisch stabil gegenüber den Elektroden, einschließlich der Fähigkeit, schnell eine passivierende feste Elektrolyt-Grenzflächenschicht (*SEI*) zu bilden, bei der kinetische Stabilität erforderlich ist, da das Elektrodenpotential außerhalb des Elektrolytfensters liegt
- Sichere Materialien, bevorzugt nicht brennbar und nicht explosionsgefährlich im Falle eines Kurzschlusses
- Geringe Toxizität
- Niedrige Kosten.

Insbesondere in Bezug auf die Sicherheit ist die Solidifizierung der Batteriebestandteile ein wesentliches Ziel. Dieses betrifft in erster Linie den Elektrolyten, aber auch die Bauart der Elektroden, welche für flüssige Elektrolyte optimiert wurde. Im Zuge der Solidifizierung des Elektrolyten lässt sich dieser in unterschiedliche Kategorien einteilen (s. Abb. 12). Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten Elektrolyt-Typen näher vorgestellt. Diese sind auch farblich in Abb. 12 hervorgehoben.

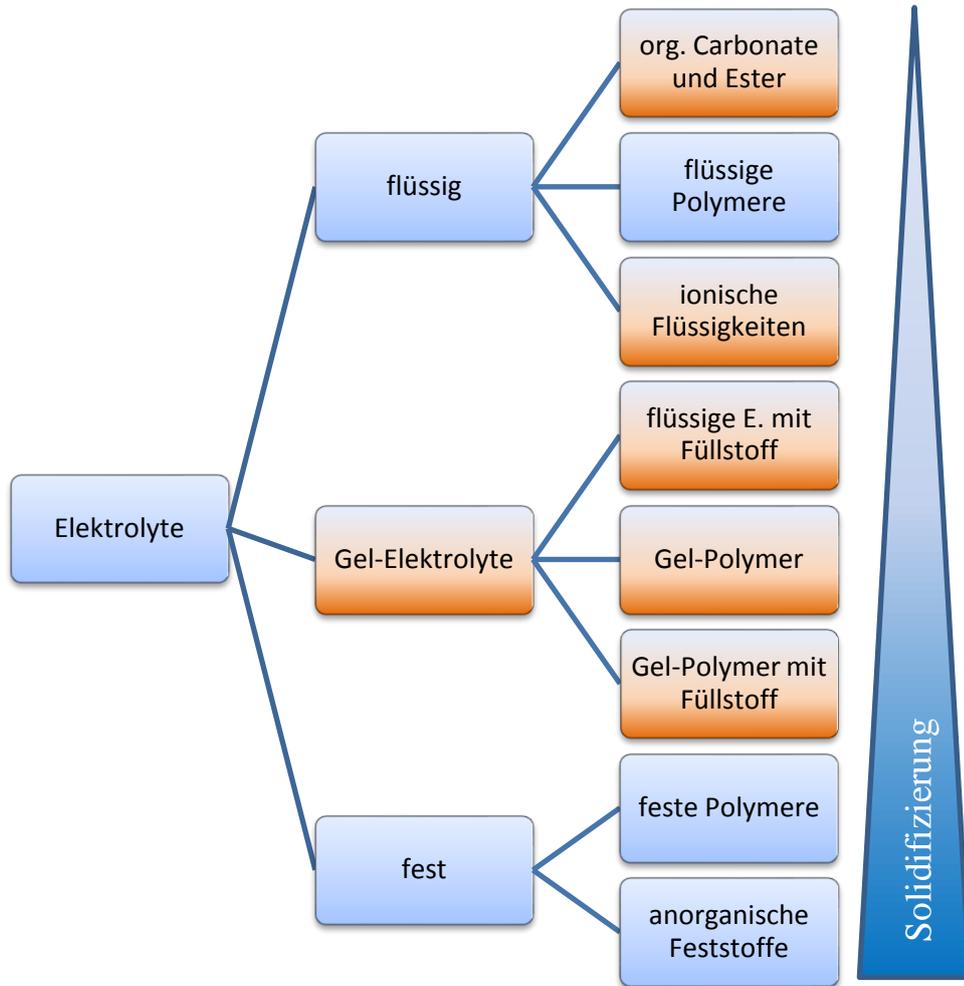


Abb. 12: Schematische Einteilung der unterschiedlichen Elektrolyte für Lithium-Ionen-Batterien.

2.2.1.1 Organische Carbonate und Ester

Am weitesten verbreitet sind im Bereich der flüssigen Elektrolyte organische Carbonate und Ester. Im Folgenden wird ein kurzer Abriss über die Entwicklungsgeschichte sowie die Kennzahlen der wichtigsten Vertreter dieser Elektrolytklasse vorgestellt. Für einen detaillierteren Überblick unterschiedlicher Flüssigelektrolyte wird auf Quelle ^[42] verwiesen.

Als einer der Väter der heutigen Lithium-Ionen-Batterien kann W. Harris angesehen werden, welcher sich in seiner Doktorarbeit aus dem Jahr 1958 mit dem Titel „*Electrochemistry in Cyclic Esters*“ insbesondere mit Propylencarbonat und darauf basierenden Elektrolytlösungen beschäftigte.^[31,43]

In Forschungsarbeiten durch die NASA sowie das US Verteidigungsministerium wurde eine Reihe an Elektrolyt-Mischungen analysiert. Wesentliche aufzuzählende Bestandteile sind Lithiumperchlorat, Acetonitril, Butyrolacton, Dimethylsulfoxid, Diethylenglykol sowie Propylencarbonat.^[44] Es konnten des Weiteren mit sehr stark gereinigten Elektrolyten nahezu vollständige Wiederherstellungen von Lithium-Metall-Anoden erreicht werden. Allerdings konnte beim direkten Entladen im Anschluss maximal eine Effizienz von 80 % erreicht werden, welche sich bei Lagerung noch weiter reduzierte.^[31]

Ab den 1970er Jahren wurde die Technik primärer Lithium-Batterien massiv weiter entwickelt, wodurch es zur kommerziellen Einführung diverser primärer Lithium-Metall-Batterien kam.^[31] Als eine entscheidende Entdeckung in Bezug auf den Elektrolyten kann die Bildung von passivierenden Grenzschichten auf der Lithium-Anode und dem damit eingeführten Modell der „*solid electrolyte interface*“ (SEI) angesehen werden.^[45] Hiermit wurde es möglich, chemisch stabile Elektroden zu erhalten, obwohl deren Potential außerhalb des elektrochemischen Stabilitätsfensters des Elektrolyten liegt.

So erfolgte Mitte der 1980er Jahre die Einführung sekundärer Lithium-Batterien mit Lithium-Metall-Anoden.^[31] Allerdings weisen diese Zellen eine geringe Energieeffizienz und insbesondere aufgrund des Dendriten-Wachstums ein wesentliches Sicherheitsrisiko auf, welches einer breiten Kommerzialisierung entgegen wirkte.^[31,35]

Durch Wechsel des Anoden-Materials zu Kohlenstoffverbindungen konnten diese Probleme gelöst werden. Allerdings zeigte sich, dass das bis dahin hauptsächlich als Elektrolyt verwendete Propylencarbonat instabile *SEI* bildet und es dadurch zum Zerfall bzw. Abblättern der Anoden-Kohlenstoffe kommt. Durch (Teil-)Ersatz dieses Carbonats mit Ethylencarbonat und der Anwendung von Carbonat-Mischungen auf Basis von Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat konnte auch dieses Problem gelöst werden, sodass 1991 die erste kommerzielle sekundäre Lithium-Ionen-Batterie eingeführt wurde.^[35,46,47] Bis heute sind die Hauptbestandteile flüssiger Elektrolyte von kommerziellen Lithium-Ionen-Batterien nahezu identisch und basieren auf Mischungen aus organischen Carbonaten und Estern. Bei der Zusammensetzung dieser Mischungen stehen Moleküle mit hoher Dielektrizitätskonstante zur Leitsalztrennung und geringer Viskosität für möglichst hohe Leitfähigkeiten sowie günstigen *SEI*-Bildungseigenschaften im Fokus. Tab. 1 liefert einen Überblick über die wesentlichen Substanzen, welche Hauptbestandteile kommerzieller Flüssigelektrolyte darstellen.

Tab. 1: Kenndaten einiger Flüssigelektrolyt-Bestandteile. Tabelle und Werte nach Xu.^[47]

Substanz	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_b / ^\circ\text{C}$	η / cP bei 25 °C	ϵ bei 25 °C	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Ethylencarbonat (EC)	88	-36.4	248	1.90 (40 °C)	89.78	160	1.321
Propylencarbonat (PC)	102	-48.8	242	2.53	64.92	132	1.200
Butyrolacton	116	-53	240	3.2	53		
γ -Butyrolacton	86	-43.5	204	1.73	39	97	1.199
Dimethylcarbonat (DMC)	90	4.6	91	0.59 (20 °C)	3.107	18	1.063
Diethylcarbonat (DEC)	118	-74.3	126	0.75	2.805	31	0.969
Ethylmethylcarbonat (EMC)	104	-53	110	0.65	2.958		1.006
Ethylacetat (EA)	88	-84	77	0.45	6.02	-3	0.902

Bereits für die frühen primären Lithium-Batterien, sowie die ersten sekundären Lithium-Batterien mit Metall-Anode wurde eine Reihe unterschiedlicher Leitsalze untersucht. Wie z.B. Lithiumperchlorat, Lithiumtetrachloroaluminat, Lithiumtetrafluoroborat, Lithiumhexafluorophosphat und Lithiumhexafluoroarsenat.^[31,42] Der Fokus bestand bei diesen Materialien auf Supersäureanionen, sodass eine Trennung zwischen Anion und Kation begünstigt wird. Das heute häufig genutzte Lithiumhexafluorophosphat spielte hierbei nur eine geringe Rolle, da es sich als insuffizient beim Lösen und Abscheiden des Lithiums heraus stellte und auch mit den ersten Kohlenstoff-Anoden ungenügende Zyklenstabilitäten aufwies.^[42] Eine Übersicht klassischer und aktuell verwendeter Leitsalze ist in Tab. 2 vorgestellt.

Tab. 2: Kenndaten einiger Leitsalze. Tabelle und Werte nach Xu.^[47]

Salz	$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_m / \text{°C}$	Zersetzungs- Temperatur in Lösung / °C	Aluminium korrosiv	$\sigma / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (1.0 M, 25 °C)	
					In PC	In EC/DMC
LiBF ₄	93.9	293	>100	nein	3.4	4.9
LiPF ₆	151.9	200	≈80 (EC/DMC)	Nein	5.8	10.7
LiAsF ₆	195.9	340	>100	Nein	5.7	11.1
LiClO ₄	106.4	236	>100	Nein	5.6	8.4
LiCF ₃ SO ₃	155.9	>300	>100	Ja	1.7	-
LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	286.9	234	>100	Ja	5.1	9.0

Hervorzuheben sind außerdem die Arbeiten von Ding *et al.*^[48–54] Sie untersuchten das jeweilige Phasendiagramm, Dielektrizitätskonstante und Viskosität einer Vielzahl von binären, ternären und quaternären Carbonat-Mischungen,^[48,49,53] sowie die Leitfähigkeiten einzelner Mischungen in Abhängigkeit des Leitsalzes, der Konzentration, der Temperatur und auch des Carbonat-Mischungsverhältnisses.^[50–52,54]

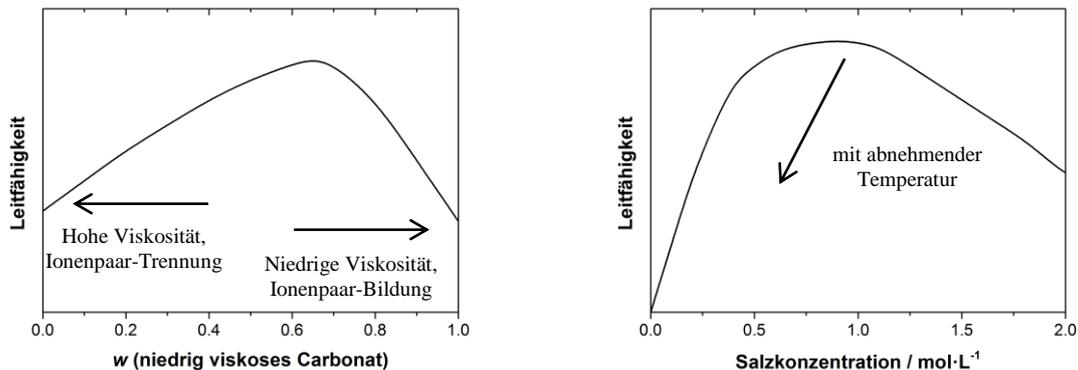


Abb. 13: Exemplarische Abhängigkeit zwischen Leitsalzkonzentration und Temperatur für Lithiumhexafluorophosphat in Carbonat-Mischungen. Links: Abhängigkeit zwischen niedrig und hoch viskosem Carbonat-Anteil bei 1 M LiPF₆-Lösung. Rechts: Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration. Abbildung nach Cekic-Laskovic *et al.*^[55] Verlauf extrapoliert aus den Ergebnissen von Ding *et al.*^[50,51]

In Abb. 13 ist der beobachtete Zusammenhang zwischen Leitsalzkonzentration und Leitfähigkeit exemplarisch dargestellt. Erklärt wird dieser in erster Linie durch die Viskosität und die Anzahl freier Lithium-Kationen.^[51] Mit der Anzahl an freien Lithium-Kationen erhöht sich die Viskosität. Die Erhöhung führt einerseits zu einer Leitfähigkeitssteigerung aufgrund der zunehmenden Anzahl an Ladungsträgern, durchläuft mit zunehmender Leitsalzkonzentration anschließend aufgrund der Viskositätszunahme aber ein Maximum.^[51] Des Weiteren setzt mit zunehmender Salzkonzentration eine Ionenpaarbildung ein, sodass eine weitere Erhöhung der Leitsalzkonzentration keine Erhöhung der Anzahl an freien Lithium-Kationen zur Folge hat.^[51]

Daneben fanden Ding *et al.* heraus, dass der Zusatz eines linearen Carbonats zu cyclischen Carbonaten, insbesondere für Anwendungen bei niedrigen Temperaturen, von besonderer Bedeutung ist.^[51] Dieser soll durch eine Reduktion der Viskosität leitfähigkeitssteigernd sein, während Carbonate mit hoher Dielektrizitätskonstante (insbesondere Ethylencarbonat) eine Leitsalztrennung durch Komplexierung des Lithium-Kations begünstigen. Dieses zeigen auch jüngere Berechnungen, wobei bei diesen auch festzustellen ist, dass die Komplexierung durch Ethylencarbonat auch zu einer Reduzierung der kationischen Überföhrungszahl führt.^[56]

Mittlerweile ist eine Reihe an standardisierten Elektrolyten verfügbar. Als kommerzielle Elektrolythersteller sind z.B. *Ube Industries Ltd*, *Mitsubishi Chemical Corporation* und *Shenzhen Capchem Technology* als Marktführer aufzuzählen.^[57,58] Letztere übernahmen im Jahr 2018 einen Großteil des Elektrolytgeschäfts mit der Handelsmarke *SelectiLyte®* von der Firma *BASF*,^[59] welche dieses zuvor 2012 von *Merck* erworben hatte.^[60] In Tab. 3 ist ein Überblick einiger standardisierter Elektrolytmischungen auf Lithiumhexafluorophosphat-Basis vorgestellt.

Tab. 3: Zusammensetzung und Handelsname bzw. Hersteller einiger klassischer Elektrolytlösungen mit 1 M LiPF₆.

Lösungs- mittel 1	Lösungs- mittel 2	Lösungs- mittel 3	Mischungsverhältnis	Handelsname oder Hersteller	Quelle
EC	DMC	-	1:1 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP30	[61]
EC	DEC	-	1:1 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP40	[61]
EC	DEC	-	3:7 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP47	[61]
EC	EMC	-	1:1 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP50	[61]
EC	EMC	-	3:7 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP57	[61]
EC	DEC	DMC	1:1:1 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP71	[61]
EC	DMC	EA	1:1:1 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP81	[61]
EC	PC	DMC	1:1:3 nach Gew.	<i>SelectiLyte®</i> LP100	[61]
EC	DMC	-	1:1 nach Volumen	<i>Ube Industries Ltd.</i>	[62]
EC	EMC	-	1:1 nach Volumen	<i>Ube Industries Ltd.</i>	[63]
EC	DEC	-	1:1 nach Volumen	<i>Ube Industries Ltd.</i>	[64]

Heutige kommerziell verwendete Elektrolyte bestehen allerdings nicht nur aus den obengenannten Bestandteilen, sondern es handelt sich um s.g. funktionelle Elektrolyte, welche jeweils individuell auf die verwendete Batteriechemie abgestimmt sind.^[35]

Klassische Additive sind z.B. Vinylcarbonat (VC), Fluoroethylencarbonat (FEC), Vinylacetat, Divinyladipat, und Allylmethylcarbonat.^[35] Aufgaben der Additive sind *SEI*-Bildner und -Stabilisierer, Flammenschutzmittel, Separatorbenetzungsvermittler, Überladeschutz, Korrosionsinhibitor, wie auch *cathode electrolyte interface* (*CEI*)-Bildner und -Stabilisierer.^[35,42,55]

Trotz dieser umfangreichen Optimierungen ist allerdings festzustellen, dass diese Elektrolytart lediglich einen Kompromiss darstellt.^[65] Insbesondere die Instabilität dieser Elektrolyte gegenüber Wasser ist ein wesentliches Sicherheitsproblem (s. Kap. 2.2.4).

2.2.1.2 Ionische Flüssigkeiten

Neben den organischen Carbonaten und Estern stellt die Gruppe der ionischen Flüssigkeiten einen weiteren Vertreter der Flüssigelektrolyte dar. Als ionische Flüssigkeiten werden Salze bezeichnet, die einen Schmelzpunkt kleiner 100 °C aufweisen. Wobei für die Lithium-Ionen-Batterie ionische Flüssigkeiten im Vordergrund stehen, welche auch noch unterhalb von Raumtemperatur flüssig sind.^[66] Zur Lithium-Ionen-Leitfähigkeit wird ein Lithiumsalz in den ionischen Flüssigkeiten gelöst, wodurch die Viskosität ansteigt und die Gesamtleitfähigkeit abnimmt.^[67]

Die wesentlichen Vorteile ionischer Flüssigkeiten sind:^[66]

- Sehr geringer Dampfdruck
- In der Regel nicht brennbar
- Hohe thermische Stabilität
- Hohe Leitfähigkeit
- Hohes Oxidationspotential (erweitertes elektrochemisches Fenster)

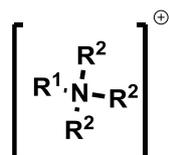
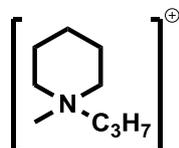
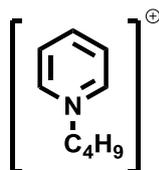
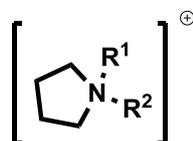
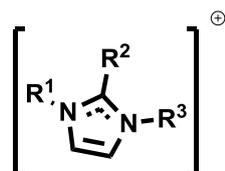
Dagegen stehen folgende Nachteile:^[66,67]

- Ionische Leitfähigkeit durch das Salz selbst (Reduktion der Lithium-Überführungszahl)
- Hohe Viskosität
- Geringere Lithium-Ionen Leitfähigkeit
- Instabil gegenüber dem anodischen Reduktionspotential

Ein weiteres Problem ist die Komplexierung der Lithium-Kationen durch die Anionen (insbesondere bei der Verwendung von Bis-Trifluorsulfonimid). Während bei niedrigen Leitsalzkonzentrationen zwar eher schwache Komplexe mit einem Anionen-Lithium-Verhältnis von über zwei gebildet werden, werden mit höheren Leitsalzkonzentrationen stärker gebundene Komplexe mit einem Anionen-Lithium-Verhältnis von ca. zwei gebildet. Bei noch höheren Leitsalzkonzentrationen geht dieses bis hin zu Anionen-verbrückten Komplexen.^[68] Damit einhergehend nehmen die Gesamtgleichstromleitfähigkeit sowie der Lithiumdiffusionskomplex ab, während die Glasübergangstemperatur und Lithium-Überführungszahl zunehmen.^[68,69] Dieses hat insbesondere negative Effekte für die Interkalationsreaktionen der Lithium-Ionen in die Elektroden, welche dazu führen, dass Lithium-Ionen-Batterien mit ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt nur bei geringen Strömen betrieben werden können.^[42,70]

Weitere Untersuchungen zeigen, dass der Ladungstransport innerhalb der ionischen Flüssigkeiten hauptsächlich als Diffusionsprozess durch die Struktur erfolgt und die Lithium-Ionen nicht als Komplex bzw. solvatisiert durch den Elektrolyt transportiert werden.^[71,72] In Abb. 14 ist ein Überblick der klassischen Vertreter der ionischen Flüssigkeiten zu sehen, welche als Elektrolyt für Lithium-Batterien untersucht wurden. Für aktuelle weitere Entwicklungen wird auf Quelle^[42] verwiesen.

Kationen:



Anionen:



Abb. 14: Molekülstrukturen wesentlicher ionischer Flüssigkeiten, welche als Elektrolyt für Lithium-Ionen-Batterien untersucht werden.^[67,73]

2.2.1.3 (Gel)-Polymer-Elektrolyte

Auf dem Weg zur Solidifizierung des Elektrolyten stellen Polymer-Elektrolyte einen bedeutenden Schritt dar. Diese bestehen aus einem Leitsalz und einem Polymer. Hierbei ist zwischen flüssigen und festen Polymeren zu unterscheiden. Die Verwendung von Polymeren ist insbesondere in Bezug auf die Sicherheit eine deutliche Optimierung. Als Vorteile hervorzuheben sind:^[74–76]

- Hohe ionische Leitfähigkeit ($> 0.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
- Je nach Material hohe kationische Überführungszahl
- Niedriger Dampfdruck
- Geringe Toxizität
- Je nach Material keine Flüssigkeit
- Gute Benetzbarkeit der Elektroden

Allerdings bringen insbesondere feste Polymerelektrolyte Nachteile mit sich:^[74–76]

- Starke Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur
- Bei Kationen assoziierenden Gruppen des Polymers (z.B. Ethergruppen) eine Erhöhung der Aktivierungsenergie
- Bei Kationen assoziierenden Gruppen des Polymers (z.B. Ethergruppen) eine Reduktion der kationischen Überführungszahl

Als Zwischenschritt mit einem Teil der Vorteile der Polymer-Elektrolyte, aber mit Leistungsmöglichkeiten eines Flüssigelektrolyten, hat sich die Klasse der Gel-Polymer-Elektrolyte gebildet, bei denen die feste Polymermatrix durch Zugabe eines flüssigen Weichmachers in ein Gel überführt wird. Dieses kann auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen: Entweder kann einem trockenen Polymer-Elektrolyt ein flüssiger Weichmacher hinzugegeben werden oder es kann auch ein Polymer mit einer der in Kap. 2.2.1.1 und Kap. 2.2.1.2 vorgestellten Elektrolytmischungen zu einem Gel-Elektrolyt überführt werden, welches mittlerweile der häufigste Fall ist.^[76–78]

Klassische Polymere, welche als Gel-Polymer-Elektrolyt verwendet werden, sind in Tab. 4 vorgestellt.

Tab. 4 Molekülstruktur, Glasübergang und Schmelzpunkt einiger Polymere, die als Gel-Elektrolyt publiziert sind.^[76]

Polymer	Molekülstruktur	Glasübergang / °C	Schmelzpunkt / °C
Polyethylenglykol (PEG)		-64	65
Polyvinylchlorid (PVC)		80	220
Polyacrylnitril (PAN)		125	317
Polymethylmethacrylat (PMMA)		105	amorph
Polyvinylidendifluorid (PVDF)		-40	171
Polyvinylidendifluorid- Hexafluorpropylen- Copolymer (PVDF- HFP)		-90	135

Zum Vergleich der Performance unterschiedlicher Gel-Polymer-Elektrolyte sind die Salz- bzw. Elektrolytkonzentration sowie der Weichmacheranteil entscheidend. Sofern von trockenen Elektrolyten ausgegangen wird, wird dieses als Gewichtsanteil oder im Falle koordinierender Polymereinheiten als molares Verhältnis zwischen Monomer und Lithium angegeben (z.B. Ethylenoxid zu Lithium im Falle von PEG).

Sofern durch Zugabe eines klassischen Flüssigelektrolyten der Gel-Polymer-Elektrolyt erhalten wird, ist die Elektrolytaufnahme ein Vergleichswert. Dieser beschreibt den Massenanteil des Elektrolyten im Verhältnis zur Masse des trockenen Polymers (m_{Polymer}) und wird aus der Masse des Komposit (Gel-Polymer-Elektrolyt) berechnet.^[67]

Es gilt:

$$\text{Elektrolytaufnahme / \%} = \frac{m_{\text{Komposit}} - m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Polymer}}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 7}$$

Der grundsätzliche Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit der Salzkonzentration ist in Abb. 15 vorgestellt. Dieser ähnelt dem Verlauf des Flüssigelektrolyten (vgl. Abb. 13 rechts), wobei festzustellen ist, dass durch Zugabe eines Weichmachers die Veränderung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Leitsalzkonzentration verstärkt wird und der Gel-Polymer-Elektrolyt sich somit dem Verhalten des Flüssigelektrolyten annähert.

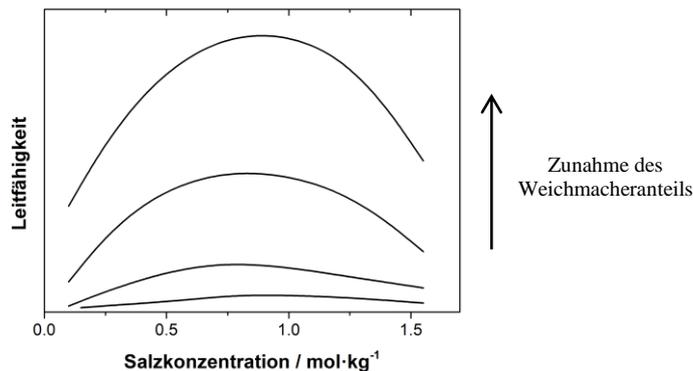


Abb. 15: Exemplarischer Zusammenhang zwischen Salzkonzentration, Weichmacheranteil und Leitfähigkeit. Der Verlauf ist orientiert an den Ergebnissen von Labrèche *et al.*^[79]

Im Fall des Weichmachens durch Zugabe eines Flüssigelektrolyten werden die Polymere im Normalfall vollständig gequollen. Allgemein gilt, je höher die Elektrolytaufnahme ist, desto höher kann die Leitfähigkeit werden.^[78] Allerdings geht eine hohe Elektrolytaufnahme mit einer Abnahme der mechanischen Stabilität einher, sodass interne Kurzschlüsse wahrscheinlicher werden und das Komposit bezüglich der Eigenschaften Charakteristika eines Flüssigelektrolyten aufweist.^[78,80]

Neben der Leitfähigkeit ist die Aktivierungsenergie eine signifikante Größe. Diese beschreibt das temperaturabhängige Verhalten der Leitfähigkeit und gibt die temperaturabhängige Mobilität der Ladungsträger an.^[81] Sie ist somit ein Maß für die Interaktion zwischen Polymer, Weichmacher und Ladungsträger. In Kap. 4.9 wird die Bestimmung dieser Größe näher vorgestellt.

In Tab. 5 ist eine Übersicht einiger Gel-Polymer-Elektrolyte und deren Leitfähigkeit gegeben. Der Fokus bei dieser Auswahl liegt auf Elektrolytsystemen mit hoher Ähnlichkeit zu dem in dieser Arbeit Untersuchtem sowie einer möglichst hohen Leitfähigkeit.

Tab. 5: Übersicht literaturbekannter Gel-Polymer-Elektrolyte mit Elektrolytaufnahme, Leitfähigkeit und Aktivierungsenergie.

Polymer	Elektrolyt 1 M LiPF ₆ in	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ⁻¹	Aktivierungs- energie nach Arrhenius / eV	Lit.
Polyurethan (PUR)	EC/EMC 1:3 nach Masse		0.014		[82]
Poly- <i>m</i> -Phenyl- Isophthalamid	EC/DMC 1:1 nach Vol.	760*	0.61		[83]
PAN	EC/DMC 1:1 nach Vol.	368	0.688		[84]
PVDF-HFP	EC/DEC/VC/FEC 89:89:2:20 nach Vol.	28	0.17 (bei 30 °C)		[85]
PVDF-HFP- (PEG-Diacrylat)	EC/DEC/VC/FEC 89:89:2:20 nach Vol.	41	0.81 (bei 30 °C)		[85]
PVDF-HFP	EC/DMC 1:1 nach Vol.	40	0.25	0.086	[86]
PEG-PMMA- PVDF-HFP	EC/DMC 1:1 nach Vol.	75	0.81	0.388	[86]

Polymer	Elektrolyt 1 M LiPF ₆ in	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ⁻¹	Aktivierungs- energie nach Arrhenius / eV	Lit.
PVDF-HFP	EC/DEC 1:1 nach Vol.		1 (bei 30 °C)		[87]
PVDF/PMMA	EC/DMC 1:1 nach Vol.	204	1.21	0.173	[88]
PVDF-HFP	EC/DMC/DEC 1:1:1 nach Masse		1.43	0.133	[89]
PAN	EC/DMC/EMC 1:2:5 nach Vol.		1.4		[90]
Polyetherimid- Polyurethan	EC/DMC/EMC 1:1:1 nach Masse	663.5	1.47		[91]
PAN	EC/DMC/EMC 1:1:1 nach Vol.	276.3	1.58*	0.106	[92]
PVDF- HFP/Polyanilin	EC/DMC 1:1	270	1.96		[93]
PVDF-(PEG- Methylether- acrylat)- (PEG- Diacrylat)	EC/DMC/EMC 1:1:1 nach Masse	235*	1.3		[94]
PVDF	EC/DMC/EMC 1:1:1 nach Masse	535*	2.2*		[94]
Polyvinyl- formal/PEG	EC/DEC/DMC 1:1:1 nach Volumen	435	2.2		[95]

Polymer	Elektrolyt 1 M LiPF ₆ in	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ⁻¹	Aktivierungs- energie nach Arrhenius / eV	Lit.
PVDF-HFP- (PEG- diglycidylether) -Diamino- Polypropylen- oxid	EC/DMC 1:1 nach Vol.	292	2.36		[96]
PVDF	EC/EMC/DMC 1:1:1 nach Volumen	368	2.5		[97]
PVDF-HFP	EC/DMC 1:1 nach Volumen	150	2.7 (bei 30 °C)		[98]
PVDF-HFP	EC/DMC 1:1 nach Masse	426	3.5 (bei 24 °C)		[99]
Polyurethan- Polysiloxan	EC/DMC 1:2	143	3.18		[100]
PMMA- Acrylnitril- Ethylacrylat	EC/DMC 1:1 nach Volumen	155	3.82	0.045	[101]
PVDF	EC/PC/DMC 1:1:1 nach Volumen	145.6	1.09	0.128	[102]
PVDF/Lithium- Polyurethan- salz	EC/PC/DMC 1:1:1 nach Volumen	175.7	4.49	0.049	[102]
PVDF/PEG	EC/PC/DMC 1:1:1 nach Volumen	400.2	4.8*		[103]

Polymer	Elektrolyt 1 M LiPF ₆ in	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ⁻¹	Aktivierungs- energie nach Arrhenius / eV	Lit.
PVDF/Poly- urethan/PAN	EC/DMC 1:1 nach Volumen	263	4.88		[104]
PVDF/Poly- urethan/PAN	EC/DMC 1:1 nach Volumen	311	6.91		[104]
Polymethyl- acrylat/ Triethylen- glycoldi- methylacrylat	EC/DMC 1:1 nach Masse	400	5.8		[105]
Polymethyl- acrylat/ Triethylen- glykoldi- methylacrylat	EC/DMC 1:1 nach Masse	900	10.2		[105]

*: Werte aus Abbildung abgelesen.

2.2.1.4 Komposit-Elektrolyte

Im Zuge der Solidifizierung des Elektrolyten gibt es mit dem Zusatz fester Partikel eine weitere Entwicklungsstufe. Hierbei ist zwischen drei verschiedenen Konzepten zu unterscheiden:

1. Zusatz von isolierenden Partikeln in flüssige Elektrolyte (s.g. *Soggy Sand*-Konzept).
2. Zusatz von isolierenden Partikeln in Polymer-Elektrolyte (Gel wie auch feste Polymerelektrolyte).
3. Zusatz von Lithium-Ionen leitenden Festelektrolyten.

Für diese Arbeit sind die ersten zwei Konzepte von Bedeutung und werden daher im Folgenden näher vorgestellt. Für weitere Informationen zum drittem Konzept, welches insbesondere für Lithium-Metall-Batterien von Interesse ist, wird auf Quelle ^[106] verwiesen.

2.2.1.4.1 *Soggy Sand*-Konzept und Zusatz isolierender Füllstoffe in ionische Flüssigkeiten

Im Jahr 2004 berichteten Bhattacharyya *et al.* über die Übertragung des Konzepts des heterogenen Dopings auf schwache Flüssigelektrolyte, um deren Leitfähigkeit zu steigern.^[107] Aufgrund der Materialähnlichkeiten zu feuchtem Sand, nannten sie dieses neu geschaffene Konzept *Soggy Sand*-Konzept.^[107] Das Konzept des heterogenen Dopings beschreibt die Leitfähigkeitssteigerung durch Zusatz isolierender Feststoffe. Zurück geht dieses auf die Arbeit von Liang aus dem Jahr 1973, bei der eine Leitfähigkeitssteigerung von Lithiumiodid durch die Zugabe von Aluminiumoxid vorgestellt wurde.^[108]

Bhattacharyya *et al.* untersuchten das *Soggy Sand*-Konzept mit Silica-, Aluminiumsesquioxid- und Titandioxid-Partikeln an nicht wässrigen Lithiumionenelektrolyt-Lösungen auf der Basis von Lithiumperchlorat mit organischen Lösungsmitteln wie z.B. Methanol und Tetrahydrofuran.^[109] Bhattacharyya *et al.* führte allerdings auch Untersuchungen mit Silica-Partikeln in klassischen Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyten auf Basis von Lithiumhexafluorophosphat in Ethylencarbonat-Dimethylcarbonat-Mischungen durch.^[110]

Hierbei wurden Leitfähigkeitssteigerungen um bis zu dem Faktor sieben für Lithiumperchlorat in Tetrahydrofuran und um den Faktor zwei für 1 M Lithiumhexafluorophosphat in EC/DMC 1:1 nach Masse festgestellt. Allerdings ist bei diesen frühen Messungen auffällig, dass die Leitfähigkeit des reinen Flüssigelektrolyts mit $7.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ deutlich unter dem von Schmidt *et al.* publizierten Wert ($10.7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) liegt und dass die Leitfähigkeit der Komposite bei Temperaturen oberhalb von 25 bzw. 35 °C irreversibel drastisch einbricht, welches durch die Autoren mit der Säure-Base-Reaktion des Leitsalzes mit den Silica-Partikeln erklärt wird.^[110,111]

Die beobachtete Leitfähigkeitserhöhung erklären Bhattacharyya *et al.*^[112] durch die Ausbildung von Raumladungszonen. Auf der Silica-Partikeloberfläche findet eine Adsorption der Leitsalzanionen statt, sodass sich als weitere Grenzfläche zum flüssigen Elektrolyten eine Zone freier Lithium-Kationen bildet.

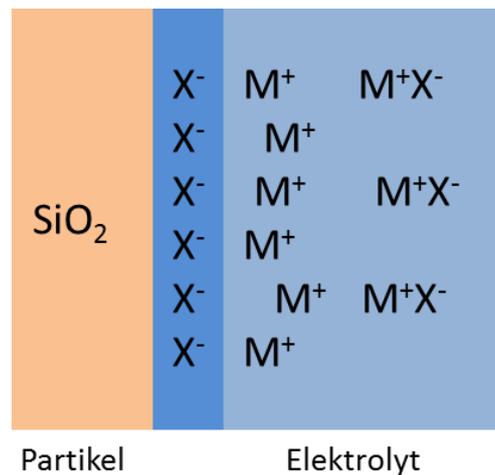


Abb. 16: Schematische Darstellung der Raumladungszone im Flüssigelektrolyt nach Bhattacharyya *et al.*^[112]

Ab einer bestimmten Konzentration der Silica-Partikel überlappen sich diese Zonen der freien Lithium-Kationen so stark, dass es zu einer Perkolation der Lithium-Ionen von einer Elektrode zur anderen kommen kann.

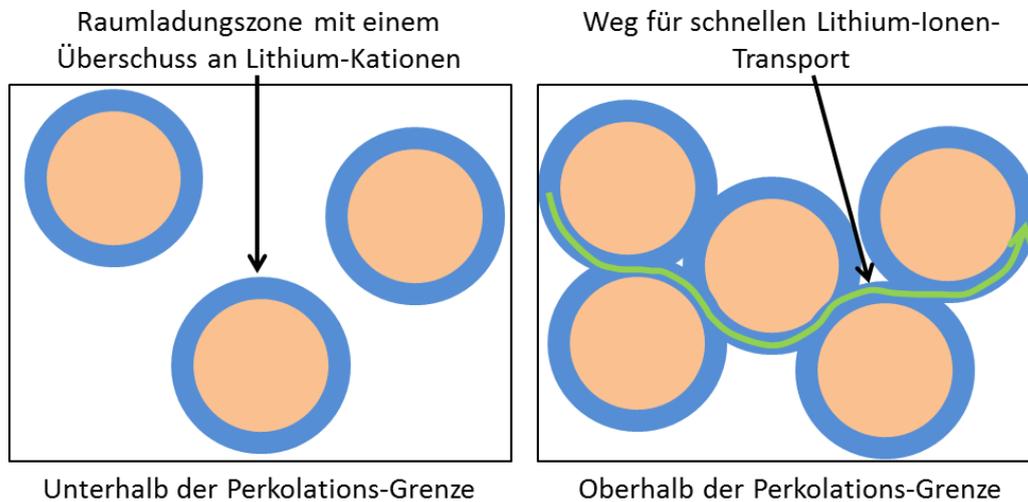


Abb. 17: Schematische Darstellung der Lithium-Kationen-Perkolation durch die Raumladungszonen um Silica-Partikel nach Bhattacharyya *et al.*^[112]

Außer den reinen Silica-Partikeln wurden auch Oberflächen modifizierte Silica-Partikel (Methyl-, Octyl-Gruppen funktionalisierte Partikel) untersucht. In der Diskussion hierzu wurden sowohl unterschiedliche Anionen-Assoziationsmechanismen wie auch die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln zur Bildung eines stabilen Gels betrachtet.^[113]

Als interpartikuläre Effekte werden Wasserstoffbrücken-Bindungen wie auch van der Waals-Wechselwirkungen aufgeführt. Die Anionen-Assoziation erfolgt ausschließlich über die Silanolgruppen. Die höchste Leitfähigkeitssteigerung zeigten bei diesen Untersuchungen die nicht funktionalisierten Partikel.^[113]

Der so beschriebene *Soggy Sand*-Effekt wurde an einer Reihe anderer Elektrolytsysteme, insbesondere niedermolekularer flüssiger Polymere,^[114,115] weiter untersucht. Für klassische carbonat-basierte Lithium-Ionen-Elektrolyte konnte dieser aber in der vorgestellten Form nicht reproduziert werden.^[116] Sann *et al.*^[116] untersuchten hierbei systematisch mesoporöse Silica-Materialien mit unterschiedlicher Porengröße und -geometrie. Eine signifikante Leitfähigkeitssteigerung konnten sie hierbei in einem carbonat-basierten Elektrolytsystem mit Lithiumhexafluorophosphat nicht beobachten. Bis auf wenige Ausnahmen reduzierte sich die Leitfähigkeit mit dem Anteil zugefügten Silica-Materials signifikant. Zum größten Teil deutlich stärker als auf Basis des Ausschlussvolumens zu erwarten ist (vgl. Kap. 2.2.2.). Hierbei konnte eine Korrelation zur spezifischen Oberfläche der jeweiligen Materialien

festgestellt werden. Einschränkend wurde allerdings auch festgestellt, dass die Materialien keine stabilen Gele bildeten und eine Sedimentation einsetzte, sofern nicht konstant gerührt wurde.^[116] Diese Beobachtung unterstreicht, dass in diesem System Perkolations-effekte unwahrscheinlich sind. Bei höheren Konzentrationen konnte dennoch eine extreme Viskositätszunahme festgestellt werden. Sofern dementsprechend eine Leitfähigkeitsreduktion um ca. 20 % akzeptiert werden kann, so könne über diesen Mechanismus eine Solidifizierung des Elektrolyten erfolgen.^[116] Neben diesem Ergebnis gibt es auch jüngere Publikationen, die eine geringe Leitfähigkeitssteigerung sowie Optimierungen sicherheitsrelevanter Parameter durch den Zusatz von Silica-Materialien vorstellen.^[117-119] Deshalb ist das Thema weiterhin relevant.

Eine thematische Ähnlichkeit gibt es zu isolierenden Füllstoffen in ionischen Flüssigkeiten. Ein wesentlicher Unterscheid sei herausgestellt: Während die zuvor vorgestellten Lösungsmittel größtenteils unpolar oder nur maximal schwach polar sind, weshalb auch sehr weitreichende Doppelschicht-Effekte um die eingebrachten Partikel möglich sind, handelt es sich bei ionischen Flüssigkeiten dagegen um ionische Moleküle, sodass nur sehr kurze Debye-Längen resultieren.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1.2 vorgestellt, erfolgt der Ladungstransport innerhalb der ionischen Flüssigkeiten als Austauschprozess der Lithium-Ionen von einem Komplex zu einem anderen. Durch Zusatz eines Materials wird erhofft, dass die so geschaffenen Grenzflächen die Lithium-Ionen-Koordination stören, dadurch die Austauschprozesse erleichtern und letztlich eine höhere Leitfähigkeit (insbesondere Lithium-Ionen-Leitfähigkeit) ermöglichen.

Untersuchungen an ionischen Flüssigkeiten mit einem Lithiumsalz hinsichtlich des Einflusses eines Füllstoffes gibt es nur in geringer Anzahl. Verbreiteter sind Untersuchungen an Ionogelen, Polymeren sowie organischen Carbonaten mit zugesetzten ionischen Flüssigkeiten. In diesem Abschnitt wird aber ausschließlich auf die für diese Arbeit relevante Gruppe der ionischen Flüssigkeiten mit Leitsalz und Füllstoff eingegangen. Umfangreichere Betrachtungen der anderen Hybrid-Elektrolyte mit ionischen Flüssigkeiten werden in den Quellen^[120] und^[121] vorgestellt.

Die Untersuchungen auf ionischen Flüssigkeiten basierten Elektrolyten mit Silica-Partikeln lassen sich in drei Gruppen einteilen:

Unemoto *et al.* untersuchten an imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten den Einfluss durch zugesetzte oxidische Füllstoffe, insbesondere Silica.^[122-124] Hierbei wurde im Bereich des maximalen Füllstoffgehaltes gearbeitet (bis hin zu Gelen mit 50 % (nach Volumen) Silica), um eine vollständige Solidifizierung des Komposits zu erreichen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Diffusionskonstanten aller Spezies mit zunehmendem Silica-Anteil abnehmen. Des Weiteren scheinen die Silica-Partikel im Falle von Bis-Trifluormethansulfonimid (TFSI) als Anion die Dissoziation der ionischen Flüssigkeit zu begünstigen, welches sich in einem erhöhten Verhältnis der Wasserstoff zu Fluor spezifischen Diffusionskonstanten widerspiegelt, während der Lithium zu Fluor-Diffusionskoeffizient unverändert ist. Bei der Verwendung von Bis-(Fluorosulfonylimid) als Anion ist dagegen eine massive Abnahme des Lithium-Diffusionskoeffizienten mit zunehmendem Silica-Anteil festzustellen, welches auf Adsorption der Lithium-Ionen auf den Silica-Partikeln deutet. Daneben wurde beobachtet, dass die Leitfähigkeit durch Zusatz der Silica-Partikel abnimmt, die Lithium-Überführungszahl aber annähernd konstant bleibt.

Saito *et al.* untersuchten ebenfalls den Einfluss von Silica-Partikeln auf Diffusionskoeffizienten und Leitfähigkeit an einer imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit mit TFSI als Gegenion.^[125,126] Allerdings in einem Bereich von 0 bis 10 % (nach Gewicht) Silica. Sie beobachteten eine Abnahme der Leitfähigkeit und eine Zunahme des Lithium-Diffusionskoeffizienten bzw. des Verhältnisses der Lithium- zu Fluor-Diffusionskoeffizienten. Sie schließen daraus, dass die Silica-Oberfläche die Abspaltung von TFSI-Liganden des Lithiums begünstigt, das Lithium hierbei aber nicht selbst komplexiert. Außerdem wurde auf Basis der *Stokes-Einstein*-Beziehung mit Hilfe der Viskosität und des Diffusionskoeffizienten der jeweilige Radius berechnet.^[126] Dieses ist zwar nicht als quantitativ anzusehen, kann aber als Tendenz betrachtet werden und zeigt eine Abnahme des theoretischen Lithium-Kationen-Radius, welches in Übereinstimmung mit den vorherigen Beobachtungen steht.

Nordström *et al.* untersuchten den Einfluss von Silica-Partikeln auf Gelstabilität und chemische Umgebung des Leitsalzes an einer imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit mit Tetrafluoroborat als Gegenion.^[127] Diese Gruppe arbeitete ebenfalls mit einem Silica-Anteil zwischen 0 und 10 % (nach Masse). Mit Hilfe von Raman-Messungen wurde gezeigt, dass die Tetrafluoroborat-Anionen Wasserstoffbrücken-Bindungen mit den Silanolgruppen eingehen und die Lithiumkationen sowohl mit den Tetrafluoroborat-Ionen wie auch der Silica-Oberfläche koordinieren. Des Weiteren zeigen die Raman-Messungen eine zunehmende Wechselwirkung zwischen Lithium und Tetrafluoroborat mit zunehmendem Silica-Anteil.

Die Ergebnisse dieser drei Gruppen zeigen, dass Silica-Oberflächen auch in ionischen Flüssigkeiten mit dem Leitsalz interagieren können. Die Effekte reichen allerdings je nach Elektrolytssystem von Adsorption der Lithium-Kationen an der Partikel-Oberfläche bis hin zur Begünstigung der Leitsalzdissoziation und einer dadurch eventuell möglichen Lithium-Ionen-Leitfähigkeitssteigerung.

In der Klasse der Polymer-Elektrolyte ist es weit verbreitet, Füllstoffe zu integrieren, die als innere Weichmacher wirken und die Leitfähigkeit begünstigen. Eine Übersicht über die unterschiedlichen Modelle gibt Quelle^[128].

Parallel dazu gibt es auch bei der Klasse Gel-Polymer-Elektrolyte Versuche, feste Füllstoffe zu integrieren. Dieses Einbringen soll entsprechend den Polymer-Elektrolyten umfangreiche Vorteile mit sich bringen. Gleichzeitig sollen hierbei die Vorteile des Gel-Polymer-Elektrolyten erhalten bleiben (s. Kap. 2.2.1.3). Die avisierten Vorteile sind:^[76,78,121,129]

- Reduktion des brennbaren Anteils
- Verringerung der Teilkristallinität des Polymers
- Erhöhung der Leitfähigkeit
- Optimierung der mechanischen Stabilität

In Tab. 6 ist eine Übersicht einiger Gel-Polymer-Elektrolyte mit einem carbonat-basierten Flüssigelektrolyt und einem oxidischem Füllstoff vorgestellt. Fokussiert wurde hierbei auf eine möglichst hohe Leitfähigkeit bei niedriger Elektrolytaufnahme oder Polyurethan als Polymermatrix.

Tab. 6: Übersicht literaturbekannter Gel-Polymer-Elektrolyte mit Füllstoff.

Polymer	Füllstoff	Elektrolyt 1 M LiPF ₆ in	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / mS·cm ⁻¹	Aktivierungs- energie nach Arrhenius / eV	Lit.
Polyethylenterephthalat/ PVDF-HFP	SiO ₂	EC/DEC 1:1 nach Vol.		0.91		[130]
PAN/ Tri(ethylene glykol) diacrylate	Ca. 5 % SiO ₂	EC/EMC/ DEC 3:5:2 nach Vol.		2.1		[90]
PAN	Org. Montmorillonit	EC/DMC/ EMC 1:1:1 nach Vol.	375.5	2.19*	0.094	[92]
Poly-(Butylmethacrylat- Styrol)	10 % SiO ₂	EC/DMC/ EMC 1:1:1 nach Vol.	200*	2.2		[131]
Polyetherimid- Polyurethan	SiO ₂	EC/DMC/ EMC 1:1:1 nach Masse	188.9	2.33		[132]
PVDF	SiO ₂	EC/DMC/ EMC 1:1:1 nach Vol.	343	2.9		[97]
Polyetherimid- Polyurethan	8 % SiO ₂	EC/DMC/ EMC 1:1:1 nach Masse	795.6	6.25		[91]

*: Werte aus Abbildung abgelesen.

2.2.2 Theorien zur Leitfähigkeitsabnahme

Zur Berechnung der Leitfähigkeiten von Dispersionen bzw. Suspensionen gibt es unterschiedliche Theorien. Zu berücksichtigen ist das s.g. „*very wet limit*“ bei dem einzelne Gasblasen oder Partikel weit voneinander separiert in einem Flüssigelektrolyt vorliegen und dem s.g. „*very dry limit*“ bei dem Gasblasen oder Partikel stark komprimiert in wenig Flüssigelektrolyt vorliegen.^[133] Während bei den Komposit-Elektrolyten mit relativ hohen Flüssiganteilen gearbeitet wird, werden bei Gel-Polymer-Elektrolyten eher mittlere bis niedrigere Anteile Flüssigelektrolyt verwendet. Die Theorien zur Leitfähigkeitserniedrigung gehen von einem isolierenden Zusatzstoff aus. Daher sind diese für Polymerelektrolyte nur zum Teil anzuwenden, da bei diesem der Polymeranteil ebenfalls zur Leitfähigkeit beitragen kann. Wesentliche Gleichungen zur Berechnung der Leitfähigkeitserniedrigung sind von Maxwell (Gleichung 8)^[134] sowie Feitosa *et al.* (Gleichung 9)^[133], welche im folgendem vorgestellt werden. Während Maxwell insbesondere im Bereich des „*very wet limits*“ anzuwenden ist, deckt die Gleichung nach Feitosa *et al.* sowohl den „*very wet limit*“ Bereich wie auch den „*dry limit*“ Bereich ab.^[133] Die Gleichungen beschreiben die Leitfähigkeit (σ) und dem Anteil an Flüssigelektrolyt (ε).

$$\sigma = \frac{2\varepsilon}{3 - \varepsilon} \quad \text{Gleichung 8}$$

$$\sigma = \frac{2\varepsilon(1 + 12\varepsilon)}{(6 + 29\varepsilon - 9\varepsilon^2)} \quad \text{Gleichung 9}$$

2.2.3 Tieftemperaturperformance

Im Rahmen dieser Arbeit wird auch die Tieftemperaturleitfähigkeit untersucht. Daher wird in diesem Abschnitt kurz auf die technische Relevanz der Tieftemperaturleitfähigkeit eingegangen, sowie die vorhandenen Spezialelektrolyte für derartige Anwendungen vorgestellt.

Für den Einsatz von Batterien in Elektrofahrzeugen werden als untere Anwendungstemperaturen -20 bis -30 °C angestrebt, wobei die meisten Zellen ab -20 °C einen drastischen Leistungs- und Kapazitätseinbruch aufweisen.^[135,136] Allerdings führt das Betreiben von Zellen bei derartigen Temperaturen zu drastischen Zellalterungserscheinungen, weshalb zunehmend neben geeigneten Elektrolyten für niedrigere Temperaturen auch technische Lösungen gesucht werden, um die Zellen zu erwärmen. Mögliche Energiequellen zum Erwärmen der Batteriezellen sind z.B. zusätzliche Kondensatoren oder die angeschlossene Ladequelle.^[137] Insbesondere das Laden bei tiefen Temperaturen sollte mit klassischen Elektrolyten vermieden werden, da dieses die Abscheidung elementaren Lithiums auf der Anode begünstigt.^[138] Dennoch wird auch nach geeigneten Elektrolyten für Anwendungen bei sehr tiefen Temperaturen gesucht, z.B. für militärische und raumfahrtliche Zwecke.^[139] Hierbei haben sich ternäre und quaternäre Mischungen aus organischen Carbonaten sowie aliphatische Ester als aussichtsreich bewährt.^[138,140,141]

2.2.4 Zersetzung des Elektrolyten durch Wasser

Lithiumhexafluorophosphat zeigt, wie in den vorherigen Kapiteln vorgestellt, gute Eigenschaften für Lithium-Ionen-Batterie-Elektrolyte. Allerdings ist die mäßige Stabilität ein wesentlicher Nachteil dieses Salzes. Reines Lithiumhexafluorophosphat ist als reines Salz in trockener inerter Atmosphäre stabil bis 107 °C.^[142] Durch Verunreinigungen im Elektrolyt, insbesondere Wasser und Alkoholsuren, wird diese Stabilität drastisch zu geringeren Temperaturen verschoben. Ursache hierfür ist das Zerfallsreaktionsgleichgewicht, dessen Produkte bei reinem Leitsalz ab 107 °C detektiert werden.^[47,143]



Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite. Bei erhöhter Temperatur wird dieses aufgrund der Entropie zunehmend zu den Zerfallsprodukten verschoben. Im Falle von Verunreinigungen kann das Zerfallsprodukt Phosphorpentafluorid dem Gleichgewicht durch eine Folgereaktion entzogen werden, sodass bereits bei mittleren Temperaturen eine Leitsalzzersetzung zu beobachten ist. Eine weitere Möglichkeit, die das Gleichgewicht zu den Zerfallsprodukten verschiebt, ist das Ausgasen des Phosphorpentafluorids. Tasaki *et al.* führten hierzu umfangreiche Berechnungen durch, in wie weit Phosphorpentafluorid durch die Lösungsmittelmoleküle stabilisiert werden kann.^[144] Bei Anwesenheit von Wasser oder Alkoholverunreinigungen kann das Phosphorpentafluorid zu Phosphoroxidtrifluorid und Flusssäure zersetzt werden.^[145] Im Folgenden kann ein katalytischer Zersetzungsprozess unter Beteiligung des linearen Carbonats einsetzen, den Campion *et al.* formulierten.^[145]

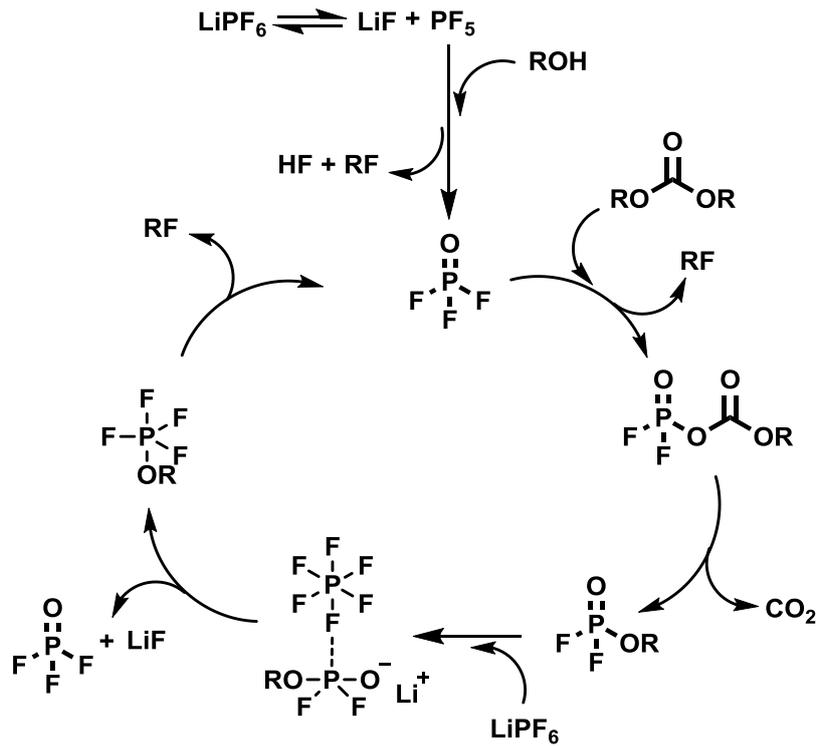


Abb. 18: Katalytische Zerfallsreaktion des Lithiumhexafluorophosphats mit Wasser oder Alkohol und linearem Carbonat nach Campion *et al.*^[145]

Durch die Verwendung von Silicium als Anodenmaterial rückt die Problematik der Lithiumhexafluorophosphat-Zersetzung stärker in den Fokus. Bei diesem Anodenmaterial wird häufig mit Silica-Oberflächen gearbeitet. Diese begünstigen ebenfalls die Leitsalzzersetzung. Lux *et al.* fassten die katalytischen Zerfallsreaktionen zusammen:^[146]

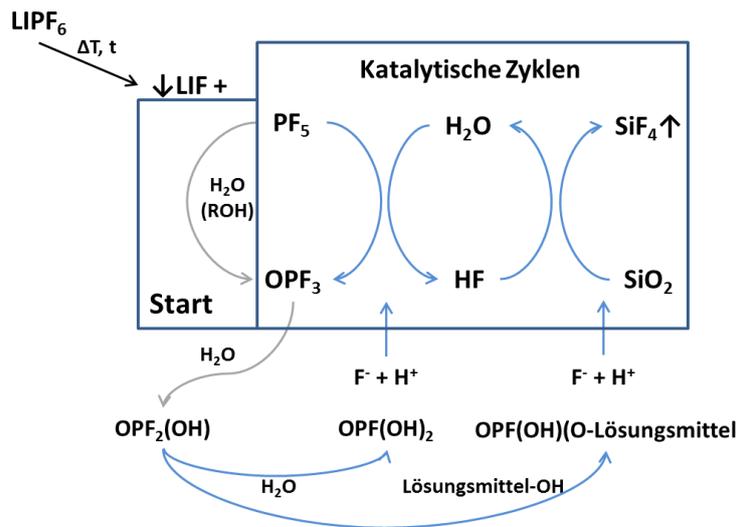


Abb. 19: Schematische Darstellung der katalytischen Zerfallszyklen von Lithiumhexafluorophosphat nach Lux *et al.*^[146]

2.3 Polyurethan

Polyurethane bezeichnet eine große Bandbreite an Materialien, welche durch eine Polyadditionsreaktion aus mehrfunktionellen Isocyanaten und reaktionsfähigen Verbindungen, die mindestens zwei Hydroxylgruppen oder andere „wasserstoffaktive“ Reaktionsgruppen (z.B. Amine) aufweisen, hergestellt werden. Entdeckt wurde die Polyadditionsreaktion 1937 Jahre durch Otto Bayer, welcher dieses Material zur kommerziellen Nutzung weiter entwickelte.^[147,148]

Namensgebend für die Polyurethane ist die hierbei gebildete Urethan-Gruppe. Neben Urethan-Gruppen weisen Polyurethane in der Regel weitere Bindungsgruppen auf. Hierbei sind insbesondere Harnstoff-, Ether- und Ester-Bindungen aufzuführen. Aufgrund der unterschiedlichsten Ausgangsstoffe und den möglichen Polymerbindungen gibt es eine große Bandbreite unterschiedlicher Materialien. Diese reichen von Folien über Schaumstoffe bis hin zu Beschichtungen und Klebstoffen. Entsprechend finden sich diese Materialien in sehr vielen Gegenständen.

Ausgangspunkt der Polyurethane ist die Reaktion von mehrfunktionellen Isocyanaten im Wesentlichen mit Alkoholen, Carbonsäuren, Aminen und Wasser. Diese können zusammengefasst als Polyol bezeichnet werden und weisen i.d.R. eine Polymerstruktur auf.

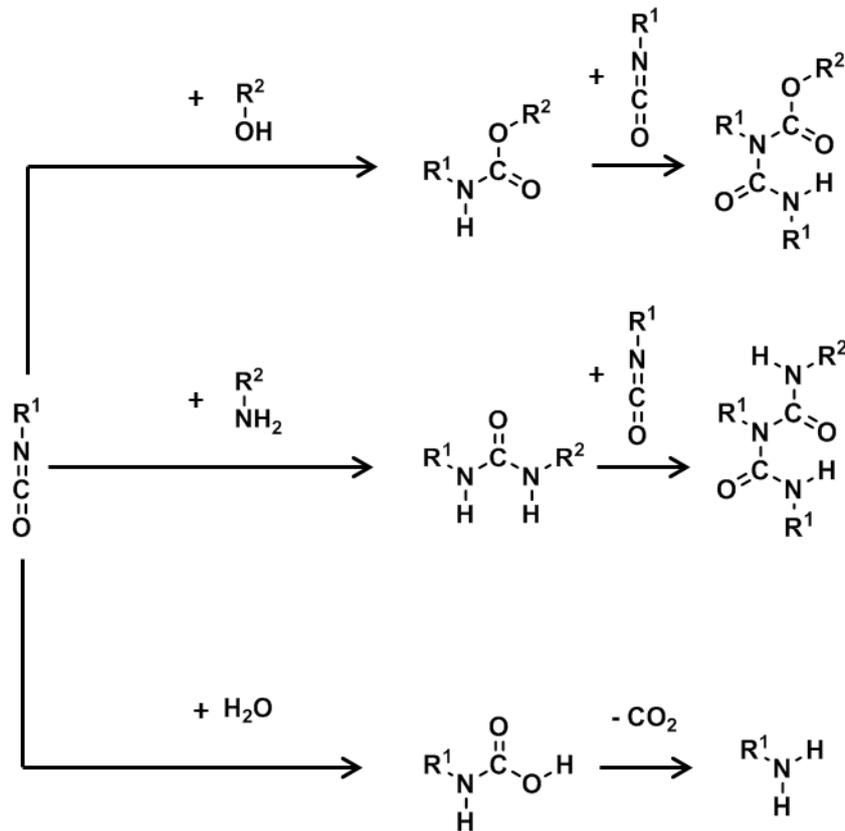


Abb. 20 Basisreaktionen der Polyurethanchemie.

Wie aus Abb. 20 hervorgeht, können Urethan- und Urea-Gruppen über die N-H-Gruppe mit Isocyanat weiter umgesetzt werden. Hierdurch können Allophanat- und Biuret-Gruppen erzeugt werden.

Wie außerdem aus Abb. 20 deutlich wird, entsteht bei einem Reaktionsweg Kohlenstoffdioxid. Dieses ermöglicht, dass die Polyurethane während der Synthese und zusätzlich auch durch Hilfsstoffe aufgeschäumt werden können, welches die späteren Materialeigenschaften maßgeblich mitbeeinflusst.

Die vorgestellten Reaktionswege sind allerdings nicht nur konzentrationsabhängig, sondern unterscheiden sich auch deutlich hinsichtlich der relativen Reaktionsgeschwindigkeit, welches insbesondere bei Mischungen aus mehreren Polyolen den strukturellen Aufbau des Produkts beeinflusst (vgl. Tab. 7).

Tab. 7: Relative Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Wasserstoff aktiven Gruppen.^[149]

Wasserstoff aktive Gruppe	Relative Reaktionsgeschwindigkeit (nicht katalysiert, 25 °C)
primäre aliphatische Amine	1000
sekundäre aliphatische Amine	200-500
primäre aromatische Amine	2-3
primäre Hydroxyl-Gruppen	1
Wasser	1
Sekundäre Hydroxyl-Gruppen	0.3
Harnstoff	0.15
Tertiäre Hydroxyl-Gruppen	0.005
Aromatische Hydroxyl-Gruppen	0.001-0.005
Urethane	0.001

Daneben ist für die Eigenschaft der resultierenden Materialien das Verhältnis zwischen Polyol und Isocyanat entscheidend. Während Polyole eher weichere, flexiblere Strukturen erzeugen, wirkt die Isocyanat-Komponente verfestigend. Daher wird vom Weichsegment beim Polyolanteil und dem Hartsegment beim Isocyanat gesprochen. Darüber hinaus ist es auch möglich, dass insbesondere das Hartsegment teilkristallin angeordnet wird, welches die Härte des resultierenden Materials zusätzlich erhöht. Neben Polyol und Isocyanat wird den Polyurethansynthesen häufig ein Kettenverlängerer (z.B. 1,4-Butandiol) hinzugegeben. Dieser begünstigt insbesondere die Ausbildung von Hartsegment-Domänen. Alternativ kann das Polyol oder der Kettenverlängerer auch bereits im Vorfeld mit dem Isocyanat zu einem Präpolymer umgesetzt werden.

Allerdings unterscheiden sich auch die Polyole selbst hinsichtlich der resultierenden Eigenschaft. Daher werden z.B. bei Weichschaumstoffen eher Polyetherole verwendet, während zur Herstellung von Hartschaumstoffen Polyesterole eingesetzt werden.

Wie auch bei vielen anderen Polymeren gibt es bei den Polyurethanen Versuche, um durch Zugabe fester Füllstoffe die Eigenschaften zu optimieren. Allerdings hat der Zusatz von Silica aufgrund der großen Bandbreite unterschiedliche Einflüsse auf die Materialeigenschaften. Während in einem Fall der Zusatz die Steifigkeit und Festigkeit verringert, erhöht im anderen Falle der Zusatz die mechanischen Eigenschaften.^[150,151] Zum Einbringen von Silica in Polyurethane gibt es drei verschiedene Ansätze:

1. Einbringen des Füllstoffes in der Polymersynthese. Dieses erfolgt in der Regel in einer Mischung mit dem Polyol, welches anschließend mit Isocyanat oder einem Isocyanat-Prepolymer umgesetzt wird.^[152,153] Alternativ erfolgt dieses in einer Polymerschmelze.^[150,151]
2. Umsetzung der Isocyanat-terminierten Prepolymere mit Aminopropylsilan oder Isocyanatopropylsilan und anschließender Kondensation der Silane.^[154,155]
3. Zusatz funktionalisierter Silica-Partikel. Funktionalisierung entweder endgruppenorientiert (Amin oder Isocyanat) oder polymergerüst-orientiert (Chloropropyl).^[156,157]

Im Falle des zweiten und dritten Weges erfolgt die Verbindung des Füllstoffes mit dem Polymer über kovalente Bindungen.

Wie in Tab. 5 und Tab. 6 gezeigt, gibt es einzelne Literaturbeispiele für polyurethanhaltige Polymerelektrolyte. Im Vergleich zu anderen Materialien, wie insbesondere PEG, sind diese aber eine Randgruppe. Dieses hat im Wesentlichen zwei Gründe: Zum einen sind Polyurethane deutlich teurer und aufwendiger in der Prozessierung als Polyethylenglykole. Zum anderen bergen die Urethangruppen aufgrund der polaren Struktur ein Risiko der Lithiumassoziation, welches die Leitfähigkeit drastisch herabsetzen würde. Die aufgeführten Beispiele zeigen allerdings, dass dieses nicht zwangsläufig der Fall sein muss.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorherigen Masterarbeit sowie im Zuge weiterer Arbeiten unter Beteiligung des Arbeitskreises wurde festgestellt, dass die Partikel-Morphologie einen größeren Einfluss auf die Leitfähigkeit im carbonat-basierten Elektrolyt hat als die Oberflächenfunktionalisierung.^[116,158]

Hierauf aufbauend sollte im Rahmen dieser Arbeit der *Soggy Sand*-Effekt für den Elektrolyt LP 47 mit sphärischen Silica-Partikeln und unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen in einer Kooperationsarbeit mit der Justus-Liebig-Universität Gießen analysiert werden. Die Materialien wurden im Rahmen dieser Arbeit hergestellt, während die Leitfähigkeitsbestimmungen vom Kooperationspartner durchgeführt wurden.

Aufbauend auf diesen Erfahrungen sollte in einer ähnlichen Arbeitsteilung der Effekt sphärischer Silica-Partikel mit unterschiedlichen Oberflächenfunktionalisierungen auf die Leitfähigkeit ionischer Flüssigkeiten untersucht werden. Im Rahmen dieser beiden Kooperationsprojekte stand insbesondere der Einfluss anionischer Oberflächenfunktionalisierungen im Fokus. Diese orientierten sich in erster Linie an den Arbeiten von Schaefer *et al.*^[159]

Basierend auf diesen Ergebnissen zielte abschließend diese Arbeit auf die Herstellung und Charakterisierung eines Gel-Polymer-Silica-Elektrolyts mit kovalent gebundenen Silica. Die Erwartung war, Dispergierungs- und Sedimentations-Probleme der Silica-Partikel zu verhindern und eine homogene Verteilung derselben zu erreichen. Des Weiteren ist ein derartiges Material praxistauglicher und könnte in folgenden Arbeiten in Lithium-Ionen-Batterien tiefergehend untersucht werden. Für diesen Schritt musste ein geeignetes Polymer gefunden werden, welches zuvor ohne Silica-Partikel zu untersuchen war, um deren Einfluss deutlich herauszuarbeiten zu können. In Abb. 21 sind die unterschiedlichen Projektschritte schematisch dargestellt.

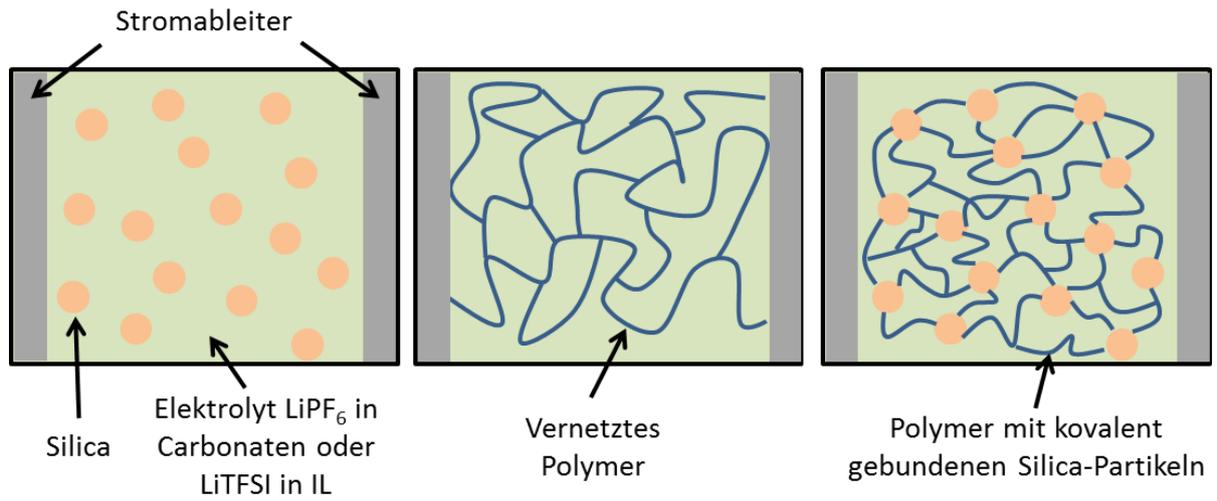


Abb. 21: Schematische Darstellung der Aufgabenstellung. Von links nach rechts: Silica-Partikel in Elektrolyt, Gel-Polymer-Elektrolyt und Gel-Polymer-Elektrolyt mit kovalent gebundenen Silica-Partikeln.

4 Methoden

4.1 Gas-Physisorption

Die Gas-Physisorption ist eine Methode zur Bestimmung der Porengröße insbesondere im Bereich der Mesoposität. Übliche Gase hierfür sind Stickstoff und Argon.

Hierbei wird bei 77 K (für Stickstoff) und 87 K (für Argon) die zuvor getrocknete Probe evakuiert und schrittweise der Stickstoffdruck im Probenröhrchen erhöht. Anschließend wird die Probe wieder schrittweise evakuiert. Aufgetragen wird hierbei das adsorbierte Volumen gegen den Relativdruck. Hieraus lassen sich anschließend die Porengröße sowie die spezifische Oberfläche berechnen. Je nach Material unterscheidet sich die Form der Sorptionsisotherme. In Abb. 22 sind die gemäß *IUPAC* benannten Sorptionsisothermen vorgestellt.^[160] In Tab. 8 sind zusätzlich diesen Isothermen die jeweilig verursachenden Poren- und Porositätscharakteristika zugeordnet. Des Weiteren können durch unterschiedliche Porenformen Hysterese-Erscheinungen zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme auftreten. In Abb. 23 sind die gemäß *IUPAC* klassifizierten Hystereseformen dargestellt. In Tab. 9 sind zusätzlich die jeweilig verursachenden Charakteristika zugeordnet.

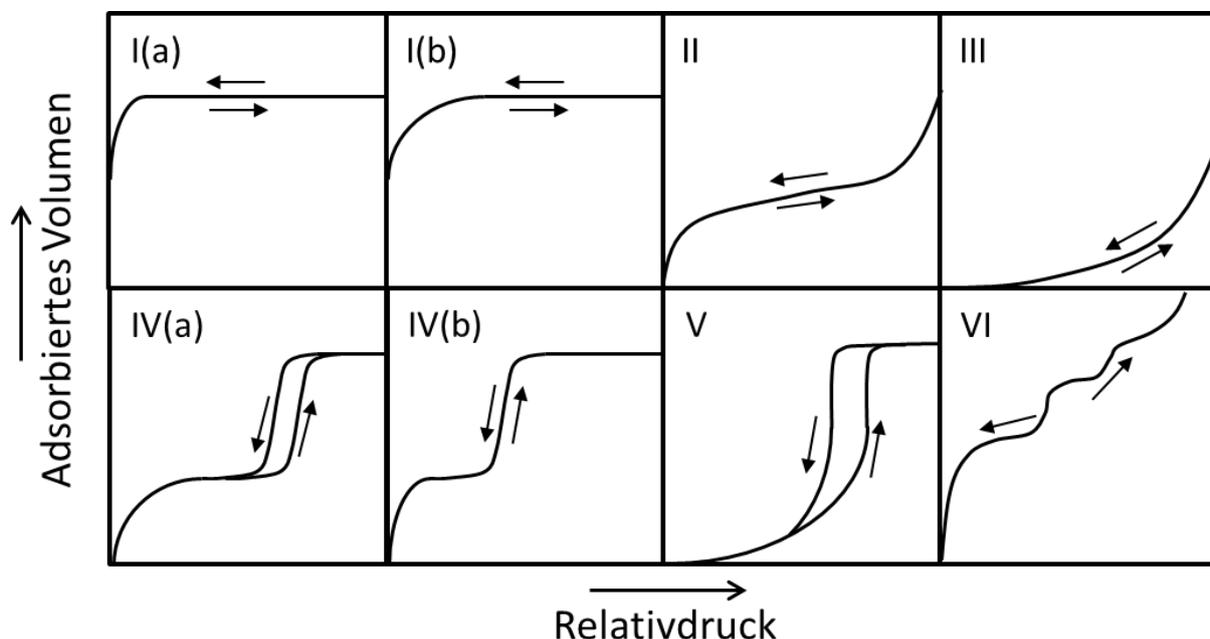


Abb. 22: Gemäß *IUPAC* klassifizierte Physisorptions-Isothermen. Abbildung nach Thommes *et al.*^[160]

Tab. 8: Ursächliche Porosität je Physisorptions-Isothermen-Typ.^[160]

Typ	Ursächliche Porosität
I (a)	Mikroporös mit überwiegend Porendurchmessern < 1 nm
I (b)	Mikro-/Mesoporös mit breiterer Porendurchmesserverteilung als Typ I(a) mit Porendurchmessern ≤ 2.5 nm
II	Unporös oder makroporös mit Monolagen-Adsorption
III	Unporös oder makroporös mit schwacher Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkung → keine Monolagen-Adsorption
IV (a)	Mesoporös mit Kapillar-Kondensation mit Porendurchmesser ≥ 4 nm (für N_2 bei 77 K)
IV (b)	Mesoporös mit Kapillar-Kondensation und Porendurchmesser < 4 nm (für N_2 bei 77 K) oder konische/zylindrische Poren die an der Verjüngung verschlossen sind
V	Porös mit geringer Adsorbat-Adsorptiv-Wechselwirkung
VI	Unporös mit sehr einheitlicher Oberfläche

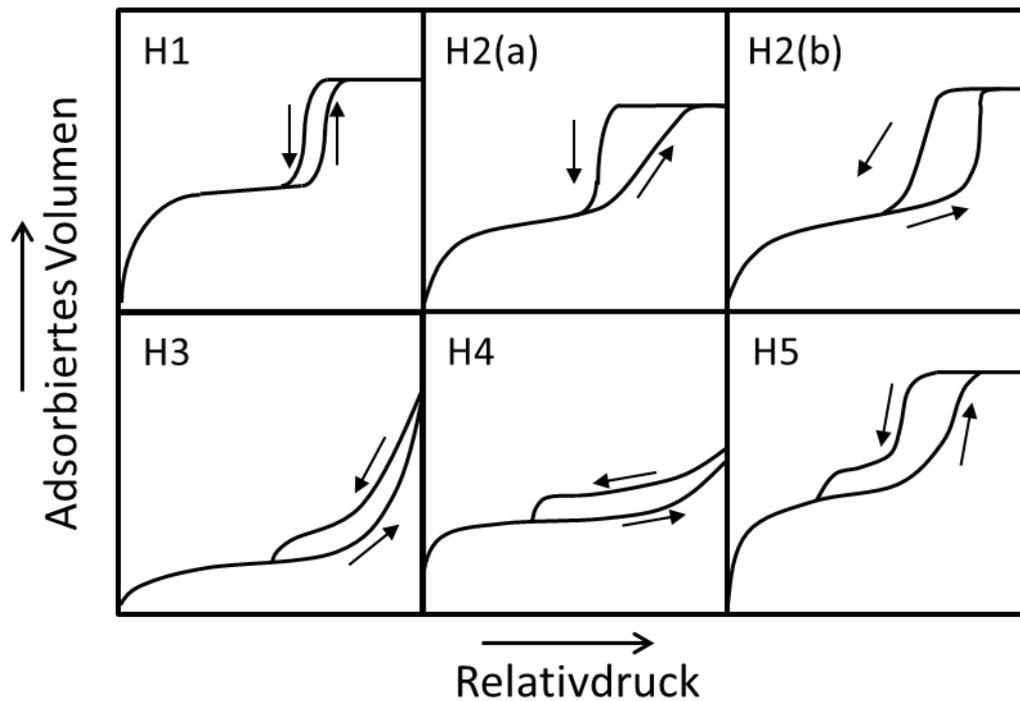


Abb. 23: Gemäß IUPAC klassifizierte Hysterese-Typen von Physisorptions-Isothermen. Abbildung nach Thommes *et al.*^[160]

Tab. 9: Ursächliche Porosität je Hysterese-Typ.^[160]

Hysteresetyp	Ursächliche Porosität
H1	Mesoporös mit schmaler Porendurchmesserverteilung
H2(a)	Porös mit <i>pore blocking</i> /Perkolation oder Kavitation
H2(b)	Porös mit <i>pore blocking</i> , mit breiterer Verteilung der Durchmesser der Porenhäule
H3	Nicht verfestigte Aggregate, plättchenförmige Partikel oder poröse Strukturen mit unvollständig gefüllten Makroporen
H4	Mikroporöse Aggregate
H5	Mesoporös mit einer Mischung aus offenen und zum Teil blockierten Poren

Die spezifische Oberfläche kann mit Hilfe der Mehrpunkt-BET-Auswertung im Relativdruckbereich zwischen 0.05 und 0.3 bestimmt werden. Grundlage für die BET-Methode ist die von Brunauer *et al.* definierte Gleichung:^[1]

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V_{\text{ads}} \cdot \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{C \cdot V_{\text{Mono}}} + \frac{C - 1}{C \cdot V_{\text{Mono}}} \cdot \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 11}$$

Wobei p der Dampfdruck des Adsorptivs, p_0 der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs, V_{ads} das adsorbierte Gasvolumen, V_{Mono} dem adsorbierten Gasvolumen einer Monolage und C der Stoff-Konstante entspricht. Durch Auftragung des linken Terms gegen den Relativdruck lassen sich durch Achsenabschnitt und Steigung der Regressionsgeraden die Stoff-Konstante und das Gasvolumen einer Monolage bestimmen. Beide Werte müssen hierbei größer Null sein. Auf Basis der *Avogadro*-Konstante (N_A), dem Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls (a_m) und dem molaren Volumen des kondensierten Gases (V_{mol}), lässt sich anschließend aus dem Gasvolumen die spezifische Oberfläche (A_{BET}) bestimmen:

$$A_{\text{BET}} = \frac{N_A \cdot V_{\text{Mono}}}{V_{\text{mol}}} \cdot a_m \quad \text{Gleichung 12}$$

Zur Auswertung insbesondere mikroporöser Proben wurde von *Quantachrome Instruments* der so genannte *Micropore Assistent* entwickelt. Hierbei wird das adsorbierte Volumen subtrahiert um das Produkt aus Relativdruck und adsorbiertem Volumen (Nenner in Gleichung 11) gegen den Relativdruck aufgetragen. Für die Anwendung der Mehrpunkt-BET-Auswertung wird der Bereich vor dem Maximum dieser Auftragung gewählt.

Mit Hilfe der Stickstoff-Physisorption lässt sich daneben die Porengrößenverteilung des Adsorbens bestimmen. Grundlage hierfür ist ein Zusammenhang zwischen Porenkondensation und Relativdruck. So lässt sich z.B. mit der Methode nach *Barett, Joyner* und *Halenda*, welche auf der *Kelvin*-Gleichung basiert, aus dem adsorbierten Volumen in Abhängigkeit des Relativdrucks eine Porendurchmesser-Verteilung berechnen.^[161]

Eine andere Methode, die stärker Porengeometrieeffekte sowie Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen berücksichtigt, ist die Porengrößenbestimmung mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT). Grundlage hierfür ist die Annahme, dass die gemessene Isotherme sich durch relative Verteilung unterschiedliche Sorptionsisothermen spezifischer Porenweite zusammensetzt. Die Berechnung der verschiedenen Isothermen erfolgt durch die Anwendung von Dichtefunktionalen.^[162]

Für die abschließende Bestimmung der Porengrößenverteilung gibt es unterschiedliche DFT – Methoden. Für Silica-Oberflächen ist die sogenannte *Nonlocal*-DFT-Methode (NLDFT) üblich.^[163] Diese basiert auf relativ glatten und homogenen Oberflächen.

Wesentlich für die Bestimmung der Porengrößenverteilung mittels DFT-Methode ist die Auswahl des Modells. Dieses berücksichtigt neben der Porengeometrie auch, ob die Adsorptionsisotherme oder die Desorptionsisotherme zur Bestimmung der Porendurchmesserverteilung verwendet wird. In dieser Arbeit werden vier verschiedene NLDFT-Modelle verwendet, welche in Tab. 10 vorgestellt sind. Diese Modelle gehen alle von zylindrischen Poren aus und unterscheiden sich bezüglich des Adsorptiv und ob der Adsorptionsast oder Desorptionsast ausgewertet wird. Die Auswertung des Desorptionsastes wird als Gleichgewichtsmodell bezeichnet, da bei geordnet zylindrisch mesoporösen Materialien eine verzögerte Kondensation zu beobachten ist und nur die Desorption im Gleichgewichtszustand zwischen flüssiger und gasförmiger Phase gemäß *Kelvin*-Gleichung abläuft.^[164]

Tab. 10: Vorstellung der in der Arbeit verwendeten DFT-Kernal.

DFT-Kernalname	Erklärung	Kernal-Porendurchmesser-Bereich / nm
N ₂ bei 77 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Gleichgewichtsmodell)	Modell nimmt zylindrische Poren an und geht von einem Gleichgewichtszustandes aus, weshalb der Desorptionsast zur Auswertung verwendet wird.	0.35 – 100
N ₂ bei 77 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Adsorptionsastmodell)	Modell nimmt zylindrische Poren an und verwendet den Adsorptionsast zur Auswertung.	0.35 – 100
Ar bei 87 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Gleichgewichtsmodell)	Modell nimmt zylindrische Poren an und geht von einem Gleichgewichtszustandes aus, weshalb der Desorptionsast zur Auswertung verwendet wird.	0.35 – 100
Ar bei 87 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Adsorptionsastmodell)	Modell nimmt zylindrische Poren an und verwendet den Adsorptionsast zur Auswertung.	0.35 – 100

4.2 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS) ist eine Methode zur Bestimmung des hydrodynamischen Radius (r_H) kolloidaler Partikel. Als hydrodynamischer Radius wird der Partikel-Radius zuzüglich der festen Solvathülle bezeichnet.

Die DLS-Methode basiert auf der brownischen Molekularbewegung der Kolloide in Lösung. Hiernach bewegen sich kleine Partikel schneller als große. Wird auf die kolloidale Lösung ein Laserstrahl gerichtet, so wird dieser an den Partikeln gestreut. Das gestreute Licht kann durch einen Detektor, welcher im Falle der Rückstreuung im Winkel nahe 180° zum Eingangsstrahl ausgerichtet ist, erfasst werden. Auf Grund der Partikelbewegung ist dieses Streulicht nicht konstant, sondern zeigt eine Fluktuation der Lichtintensität.

Um dieses mathematisch zu erfassen, wird die Streulichtintensität (I) zu einem Zeitpunkt (t) mit der Intensität um wenige Mikrosekunden später ($t+\tau$) multipliziert. Anschließend wird dieses Produkt über die Zeit (t) gemittelt. Es ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion $G(\tau)$ somit folgender Term:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle_t \quad \text{Gleichung 13}$$

Die Änderungsgeschwindigkeit dieser Lichtintensitätsfluktuation ist abhängig von der Geschwindigkeit der Partikelbewegung und somit auch von dem Diffusionskoeffizienten selbiger (D_{Dif}). Dieser ist ein Maß für die Bewegungsgeschwindigkeit der Partikel.

Den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und hydrodynamischen Radius beschreibt die Stokes-Einstein-Gleichung. Unter Verwendung der Viskosität (η), Boltzmann-Konstante (k_B) und Temperatur (T) kann mit dieser aus dem Diffusionskoeffizienten der hydrodynamische Radius berechnet werden:

$$\frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} = D_{\text{Dif}} \quad \text{Gleichung 14}$$

Da kleine Partikel sich schneller bewegen als größere, ändert sich dementsprechend die Streulichtintensität mit abnehmender Partikelgröße schneller. Dieses spiegelt sich in der Autokorrelationsfunktion wieder. Für kleinere Partikel fällt diese schneller ab als für größere. Dementsprechend ist der Zeitpunkt des Abfalls der Korrelationsfunktion ein Maß für

die Partikelgröße bzw. den Diffusionskoeffizienten und die Steigung ein Maß für die Breite der Partikelgrößenverteilung bzw. Diffusionskoeffizientenverteilung.

Die Autokorrelationsfunktion kann mittels Kumulantenanalyse mathematisch beschrieben werden. Dafür wird ein Polynom zweiten Grades der Kurve angenähert:

$$\ln(G(\tau)) = a + b\tau + c\tau^2 \quad \text{Gleichung 15}$$

Hierbei beschreibt der Komulant erster Ordnung (b) den intensitätsgemittelten Diffusionskoeffizienten und der Komulant zweiter Ordnung (c) die Breite der Verteilung.

Aus dem Verhältnis der Quadrate der beiden Komulanten lässt sich der Polydispersitätsindex (PDI) berechnen, welcher als Maß für die Monodispersität verwendet werden kann. Es gilt:

$$\text{PDI} = \frac{2c}{b^2} \quad \text{Gleichung 16}$$

Gemäß der Norm ISO22412:2017 ist ein PDI kleiner 0,07 charakteristisch für eine monodisperse Partikelgrößenverteilung.^[165]

Um eine vollständige Partikelgrößenverteilungsfunktion zu erhalten, ist es notwendig anstelle der Regressionsanalyse einer Exponentialfunktion mehrere Exponentialfunktionen anzunähern. Dieses führt die Software des Messgerätes durch, sodass eine Größenverteilung, wie in Abb. 24 skizziert, erhalten wird.

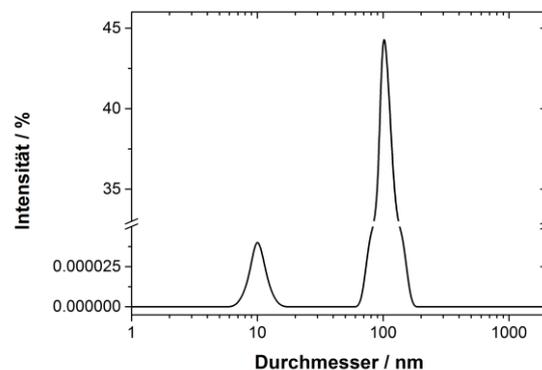


Abb. 24: Exemplarische Größenverteilung in Abhängigkeit der Streulichtintensität für eine bimodale Verteilung mit identischer Partikelanzahl je Klasse.

Wie der Achsenbeschriftung zu entnehmen ist, ist die Wichtung der Größenverteilung entsprechend der Streulichtintensität. Gemäß der Rayleigh-Streuung ist die Streulichtintensität proportional zur sechsten Potenz des Partikeldurchmessers. Dieses hat zur Folge, dass ein zehnmal größerer Partikel eine zehnmillionenfach stärkere Streulichtintensität verursacht. Wird die Verteilung anstelle der Streulichtintensität auf das Partikelvolumen bezogen, so ergibt eine Proportionalität zur dritten Potenz des Partikeldurchmessers (siehe Abb. 25 links). Erst bei der Darstellung einer Verteilung nach Anzahl entspricht die Größenverteilung der Darstellung für Partikelgrößenverteilung wie sie auf Basis von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgen (siehe Abb. 25 rechts). Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit ausschließlich bei Partikelgrößenverteilungen die Verteilung nach Anzahl dargestellt.

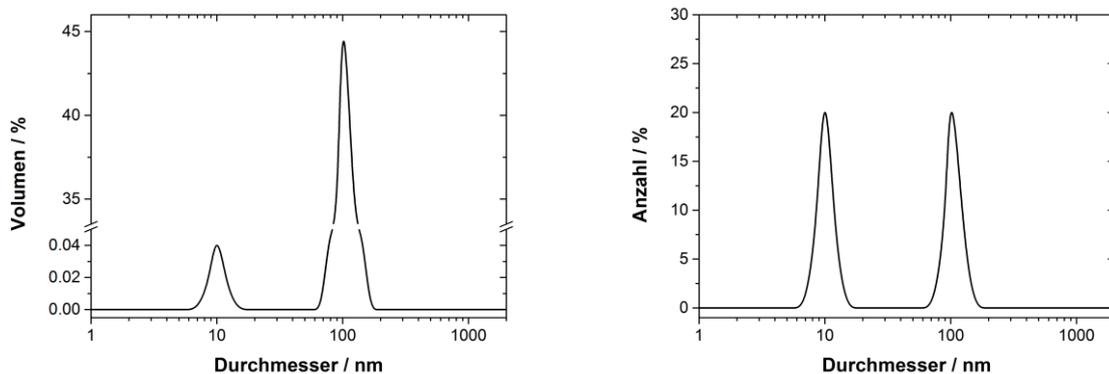


Abb. 25: Exemplarische Größenverteilung für eine bimodale Verteilung mit identischer Partikelanzahl je Klasse - links: In Abhängigkeit des Partikelvolumens; rechts: In Abhängigkeit der Partikelanzahl.

4.3 Zetapotential-Messung

Das Oberflächenpotential ψ^0 eines elektrisch geladenen Partikels in einer Lösung ist nicht direkt messbar. Um eine Aussage über die Oberflächenladung treffen zu können, ist der Einsatz von Modellen und indirekten Messmethoden notwendig.

Das einfachste Modell eines elektrisch geladenen Partikels in einer Lösung ist die elektrische Doppelschicht. Diese besteht aus der Stern-Schicht, welche ladungsfrei ist und der Gouy-Chapman-Schicht, bzw. diffusen Schicht in der hydratisierte Gegenionen die Oberflächenladung ausgleichen. Insbesondere bei speziell adsorbierenden Ionen reicht dieses einfache Modell nicht aus. Deshalb wird die Stern-Schicht weiter unterteilt in die innere und äußere Helmholtz-Schicht (IHS und AHS). Zwischen beiden liegt die innere Helmholtz-Ebene und der Übergang der äußeren Helmholtz-Schicht zur diffusen Schicht wird als äußere Helmholtz-Ebene bezeichnet. Die innere Helmholtz-Ebene ist der geometrische Ort aller speziell adsorbierten Ionen. Diese sind Ionen, die über weitere Kräfte als den reinen Coulomb-Kräften fixiert werden. Da das System insgesamt ladungsneutral ist, ist die Summe der Oberflächenladungen des Partikels identisch mit der Summe an Ladungen in der elektrischen Doppelschicht.

Das Potential der inneren Helmholtz-Ebene mit der Distanz β ($0 \leq \beta \leq d^{\text{HS}}$) wird mit dem Symbol ψ^i bezeichnet. Das Potential der äußeren Helmholtz-Ebene, welches z.T. auch als Stern-Potential bezeichnet wird, bei der Distanz d^{HS} , wird mit dem Symbol ψ^d ausgedrückt.

Durch elektrische Felder oder mechanische Kraft kann die flüssige Phase tangential zur geladenen Oberfläche bewegt werden. Hierbei verbleibt ein dünner Film auf dieser Oberfläche, welcher als hydrodynamisch unbewegte Schicht bzw. *hydrodynamic stagnant layer* bezeichnet wird. Diese schließt mit der s.g. Scherebene bei der Distanz d^{ek} ab. Das Potential an der Scherebene (ζ) wird als Zetapotential oder auch als elektrokinetisches-Potential bezeichnet. Die Scherebene liegt sehr nah an der äußeren Helmholtz-Ebene. Bei niedriger Ionenhärte ist das Zetapotential annähernd gleich zum Stern-Potential. Bei größerer Ionenhärte nimmt der Potentialabfall in der diffusen Schicht zu, weshalb der Betrag des Zetapotentials dann deutlich kleiner als der des Stern-Potentials wird. In Abb. 26 ist dieses schematisch dargestellt.

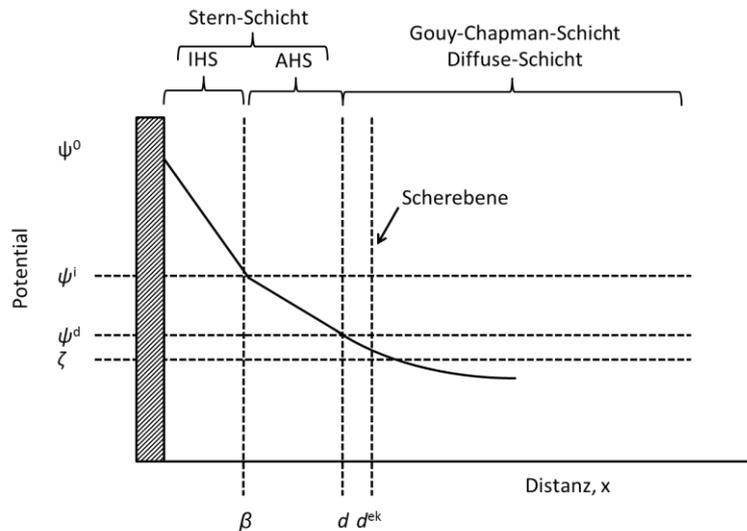


Abb. 26: Schematische Darstellungen der Doppelschichten und den jeweiligen Oberflächen-Potentiale. Abbildung nach Delgado *et al.*^[166]

Ein Maß für die Größe der elektrischen Doppelschicht in Abhängigkeit der Ionenkonzentration ist die Debye-Länge (κ^{-1}), diese ist definiert aus der relativen Permittivität (ϵ_{rs}), elektrischen Permittivität des Vakuums (ϵ_0), der Boltzmann-Konstante (k_B), Temperatur (T), Avogadro-Konstante (N_A) und der Ionenstärke des Elektrolyten (I_{Elekt}):

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_{rs}\epsilon_0 k_B T}{2N_A e^2 I_{\text{Elekt}}}} \quad \text{Gleichung 17}$$

Des Weiteren ist die Eigenschaft der elektrischen Doppelschicht abhängig vom Partikelradius bzw. dessen lokaler Krümmung (α).

Es gibt mehrere Methoden zur Bestimmung des Zetapotentials. Die meisten basieren auf der Einwirkung durch elektrische Felder oder mechanische Kräfte. Im Folgenden wird die elektrokinetische Messung vorgestellt. In dieser Arbeit werden die Definitionen gemäß Delgado *et al.*^[166] verwendet.

Bei der elektrokinetischen Zetapotential-Messung wird ein elektrisches Feld angelegt, wodurch die geladenen Partikel in eine konstante Bewegung versetzt werden und nur der relativ fest am Partikel gebundene Teil der elektrischen Doppelschicht an diesem verbleibt, sodass der Großteil der diffusen Schicht abgeschert wird. Die s.g. elektrophoretische Geschwindigkeit (v_e) der Partikel setzt sich zusammen aus dem Produkt der elektrophoretischen Mobilität (u_e) und der elektrischen Feldstärke (E):

$$v_e = u_e \cdot E \quad \text{Gleichung 18}$$

Für die elektrophoretische Mobilität gibt es unterschiedliche Lösungen, die in Abhängigkeit des jeweiligen Systems zu wählen sind. Die einfachste Gleichung ist die *Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung*, welche einen Zusammenhang zwischen der elektrophoretischen Mobilität, der Viskosität (η) sowie des Zetapotentials herstellt:

$$u_e = \frac{\varepsilon_{rs} \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad \text{Gleichung 19}$$

Eine Erweiterung der *Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung* stellt die *Hückel-Onsager-Gleichung* dar, welche bei einer gleichen elektrophoretischen Mobilität zu einem höheren Zetapotential führt:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{rs} \varepsilon_0 \zeta}{\eta} \quad \text{Gleichung 20}$$

Um die beiden Gleichungen miteinander zu verbinden, hat *Henry* die nach ihm benannte *Henry-Erweiterung* entwickelt, die eine Funktion in Abhängigkeit von reziproker Debye-Länge und Partikelkrümmung enthält:

$$u_e = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_{rs} \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f_1(\kappa a) \quad \text{Gleichung 21}$$

Henry erstellte zwei Reihenentwickelungen für die Funktion f_1 , je eine für kleine und große $\kappa\alpha$ -Werte. *Ohshima* entwickelte einen analytischen Ausdruck, welcher beide annähernd wiedergibt:

$$f_1(\kappa\alpha) = 1 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2.5}{\kappa\alpha(1 + 2e^{-\kappa\alpha})} \right)^{-3} \quad \text{Gleichung 22}$$

Wie bereits aus der *Henry-Erweiterung* deutlich wird, ist es von dem Verhältnis zwischen Partikelradius und Debye-Länge abhängig, welche Gleichung für die Bestimmung des Zetapotentials verwendet werden sollte. Für große $\kappa\alpha$ -Werte ($\kappa\alpha \gg 1$) (Partikelradius deutlich größer als die Debye-Länge) kann die Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung verwendet werden, sofern das bestimmte Zetapotential kleiner, gleich 50 mV ist. Dieses trifft in dieser Arbeit auf die Messungen in wässrigem Milieu zu. Für kleine $\kappa\alpha$ -Werte ($\kappa\alpha < 1$) (Debye-Länge größer als der Partikelradius) eignet sich die *Hückel-Onsager-Gleichung*. Diese Bedingung ist bei den Messungen in organischen Elektrolyten erfüllt.

4.4 Thermoanalyse

4.4.1 Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse und gekoppelter Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) kann die Gewichtsabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur detektiert werden. Hierbei wird die Temperatur mit konstanter Heizrate oder auch stufenweise erhöht und die Gewichtsveränderung zeitabhängig mit einer Waage bestimmt. Durch Wahl der Brennräume können so Verbrennungen wie aber auch Umsetzungen unter Schutzgasatmosphäre detektiert werden.

Wird der Massenverlauf gegen die Zeit bzw. Temperatur betrachtet, so wird bei klassischen thermischen Zersetzungsreaktionen eine inverse S-Kurve erhalten, wie sie in Abb. 27 dargestellt ist. Zur Auswertung dieser Kurve gibt es einige spezifische Punkte, die im Folgenden näher vorgestellt werden:

4.4.1.1 *Onset – Start des Massenverlustes*

Dieser Punkt wird bestimmt, in dem an den konstanten Massenverlauf bei geringerer Temperatur und im Bereich der linearen Massenabnahme jeweils eine Gerade angelegt wird. Der Schnittpunkt dieser beschreibt den Onset der Massenverluststufe.

4.4.1.2 *Wendepunkt*

Wie für eine S-Kurve typisch, verändert sich die Krümmung von in diesem Fall rechtsgekrümmt nach links gekrümmt. Der Wendepunkt ist ein weiterer relevanter Punkt für eine Massenverluststufe.

4.4.1.3 *T-50%*

An diesem Punkt ist die Hälfte der Massenverluststufe erreicht. Da die Verluststufen selten symmetrisch sind, empfiehlt es sich jeweils sowohl Wendepunkt wie auch T-50% zu betrachten.

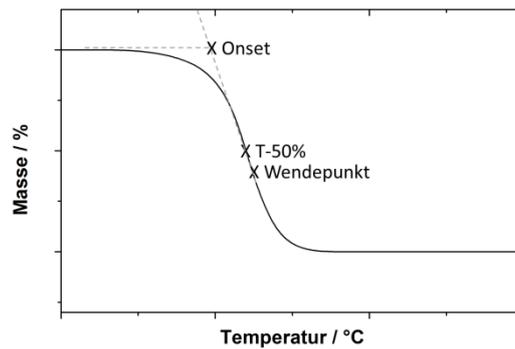


Abb. 27: Exemplarischer Verlauf der Probenmasse gegen die Temperatur mit den vorgestellten charakteristischen Temperaturpunkten einer Zersetzungsstufe.

Die Differenzielle-Thermoanalyse (DTA) ist eine Methode zur Charakterisierung der freiwerdenden oder der benötigten Energie thermischer Prozesse. Dieses erfolgt, indem die Temperaturdifferenz zwischen dem Probeniegel und einem Referenziegel bestimmt wird. Ein negatives DTA-Signal zeigt eine Energiefreisetzung an und signalisiert somit exotherme Prozesse.

Zur näheren Charakterisierung der thermischen Prozesse kann an eine TG-DTA ein Massenspektrometer gekoppelt und damit die Zersetzungsgase charakterisiert werden. Auf Basis der detektierten Fragmente kann zurückgeschlossen werden, welche Moleküle bei welchen Temperaturen freigesetzt wurden.

4.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Differential scanning calorimetry (DSC) bzw. dynamische Differenzkalorimetrie ist eine Weiterentwicklung der zuvor vorgestellten DTA. Auch bei diesem Verfahren werden ein Proben Tiegel und ein Referenz Tiegel gemeinsam erwärmt bzw. abgekühlt. Allerdings stellt die Temperaturdifferenz zwischen diesen Tiegeln nicht wie bei der DTA direkt das Signal dar. Es wird stattdessen der Wärmestrom bestimmt, welcher benötigt wird, um die Temperatur des Proben Tiegels der des Referenz Tiegels anzugleichen. Durch Kalibrieren des Gerätes mit Standardsubstanzen kann hiermit die Enthalpie eines Signals quantitativ bestimmt werden. Im Folgenden werden die für diese Arbeit relevanten zu beobachtenden Signale sowie die dazugehörigen charakteristischen Werte vorgestellt.

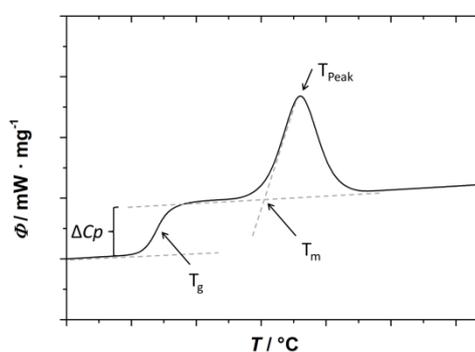


Abb. 28: Exemplarischer DSC-Kurvenverlauf mit einem Glasübergang und einem Phasenübergang sowie den dazugehörigen spezifischen Temperaturen und Werten.

In Abb. 28 ist ein klassischer Signalverlauf einer DSC-Messung dargestellt. Zu sehen ist der Wärmestrom in Abhängigkeit der Temperatur. Als Signale sind zum einen ein Glasübergang sowie ein endothermer Phasenübergang zu sehen. Für einen Glasübergang sind die Stufenhöhe (ΔC_p) sowie der Stufenmittelpunkt (T_g) relevant. Letzterer wird definiert durch die Temperatur, bei der die Hälfte der Stufenhöhe erreicht ist.

Für einen Peak sind in dieser Arbeit zwei relevante Temperaturen anzuführen. Zum einen der Schmelzpunkt (T_m), welcher durch den Onset definiert wird, sowie die Peak-Temperatur (T_{Peak}), welche durch die Lage des Peak-Maximums charakterisiert wird.

4.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Wie bereits im Kapitel 2.3 erwähnt, weisen Polyurethane teilkristalline Strukturen auf. Diese können sowohl durch geordnete Segmente von Urethan und Harnstoff-Gruppen entstehen, wie auch durch kristalline Domänen der Polyethylenoxidketten. Diese kristallinen Bereiche können mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht werden. Diese basiert auf der Bragg-Gleichung, welche die Bedingung für eine konstruktive Interferenz angibt.^[167]

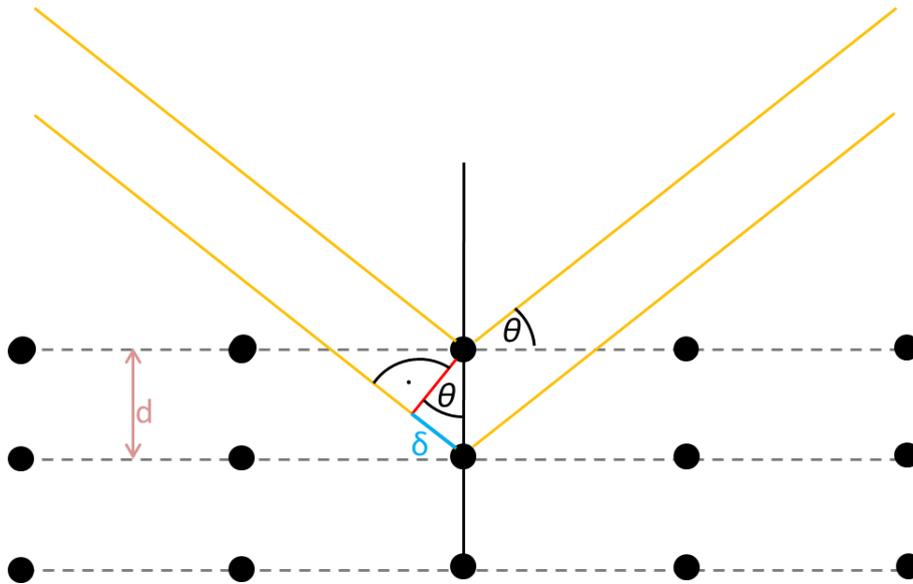


Abb. 29: Schematische Darstellung zur Herleitung der Bragg-Gleichung.

Eine eintreffende Röntgenwelle wird an regelmäßig angeordneten Ebenen gebeugt. Ist der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung so ausgerichtet, dass sich die gestreuten Wellen konstruktiv überlagern, so wird ein Reflex für diesen Einfallswinkel detektiert. Hierfür muss der Gangunterschied (2δ ; s. Abb. 29) ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen. Somit ergibt sich Gleichung 23 mit den Winkeln und Längen gemäß Abb. 29, der Wellenlänge (λ) und der natürlichen Zahl (n).

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Gleichung 23

4.6 Infrarot-Spektroskopie zur Untersuchung der Polyurethan-Vernetzung

Bei der Infrarot-Spektroskopie handelt es sich um ein weit verbreitetes, etabliertes Standardverfahren zur qualitativen Charakterisierung von Bindungsarten. Daher sei an dieser Stelle zur näheren Erklärung des Messprinzips auf Standardwerke verwiesen.

Zur Charakterisierung von Polyurethanen publizierten Ning *et al.* ein System zur annähernd quantitativen Bestimmung des Anteils an freien– sowie an wasserstoffbrückengebundenen Urethan-Gruppen und ebenso freien- und wasserstoffbrückengebundenen Harnstoffgruppen.^[168] Außerdem wurde hierbei zusätzlich auch der Anteil geordneter wasserstoffbrückengebundener Harnstoffgruppen (teilkristallin) bestimmt. Hierbei wurde jeweils der Anteil pro Bindungsgruppe (zum einen Urethan-Gruppen, zum anderen Harnstoffgruppen) betrachtet. Ausgegangen wurde von den spezifischen Carbonyl-Schwingungen im Bereich zwischen 1632 und 1735 cm^{-1} . Mathematisch wurde dieses durchgeführt, indem mittels einer Kombination aus Lorenz- und Gauss-Fit jeweils die Peakfläche bestimmt wurde und die Fläche eines spezifischen Peaks im Verhältnis zur Fläche aller Peaks der Bindungsgruppe betrachtet wurde. Ning *et al.*^[168] nutzten hierbei die in Tab. 11 vorgestellte Bandenzuordnung.

Tab. 11: Bandenzuordnung der Carbonyl-Schwingungen im Wellenzahlbereich zwischen 1632 und 1735 cm^{-1} nach Ning *et al.*^[168]

Wellenzahl / cm^{-1}	Zugeordnete Schwingung
1735	ν CO (freie Urethan-Gruppen)
1709	ν CO (wasserstoffbrückengebundene Urethane)
1691	ν CO (freie Harnstoff-Gruppen)
1678 - 1659	ν CO (ungeordnete wasserstoffbrückengebundene Harnstoffe)
1643 - 1632	ν CO (geordnete wasserstoffbrückengebundene Harnstoff-Gruppen)

Diese Methode berücksichtigt allerdings nicht die Verschiebung der Carbonyl-Valenzschwingung durch die Bildung von Biuret- und Allophanat-Gruppen. Des Weiteren erwies sich in der Praxis eine Trennung zwischen gebundenen Urethan-Gruppen und freien Urea-Gruppen auf Grund der geringen Signale als schwierig, weshalb in dieser Arbeit ein modifizierter Ansatz zu dem hier vorgestelltem Verfahren angewendet wurde, welcher zusätzlich an dem Vorgehen von Shi *et al.*^[169] angelehnt ist (siehe Abschnitt 5.5.2.1).

4.7 Porositätsbestimmung mittels 1-Butanol-Sorption

Die offene Porosität von Polymeren kann über einen sehr breiten Porendurchmesserbereich mithilfe der Sorption unterschiedlichster Flüssigkeiten bestimmt werden. Wichtig ist hierbei, dass die verwendete Flüssigkeit das Polymer nicht aufquillt. Für Polyurethane hat sich hierfür 1-Butanol etabliert.^[83,91,104]

Die prozentuale Porosität (P) des Polymers errechnet sich aus der Dichte des 1-Butanols (ρ_{BuOH}), des Probengewichts in den trockenen Zustand (W_{D}) wie auch im mit 1-Butanol versetzten Zustand (W_{w}) und dem Polymervolumen (V_{p}) wie folgt:

$$P = \frac{(W_{\text{w}} - W_{\text{D}})}{\rho_{\text{BuOH}} \cdot V_{\text{p}}} \quad \text{Gleichung 24}$$

Das Polymervolumen kann auf Basis der Dichte, welche mittels eines Pyknometers bestimmt werden kann, berechnet werden.

4.8 Elektrochemische-Impedanzspektroskopie

Die Elektrochemische-Impedanzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung elektrochemischer Vorgänge. Diese Methode bietet insbesondere die Möglichkeit zur frequenzabhängigen Leitfähigkeitsbestimmung. Grundlage hierfür ist, dass ein sinusförmiger Wechselstrom bzw. eine Wechselspannung eine sinusförmige Wechselspannung bzw. einen sinusförmigen Wechselstrom zur Folge hat. Auf Basis der Phasenverschiebung sowie der frequenzabhängigen Amplitude lässt sich die Eigenschaft einzelner Bauteile eines formulierten Ersatzschaltplanes bestimmen. Im Fall der Charakterisierung von Elektrolyten wird in der Regel eine spannungsabhängige elektrochemische-Impedanzspektroskopie (PEIS) angewendet, welche im Folgenden näher vorgestellt wird.

In Abb. 30 ist der exemplarische Aufbau für eine PEIS-Messung dargestellt.

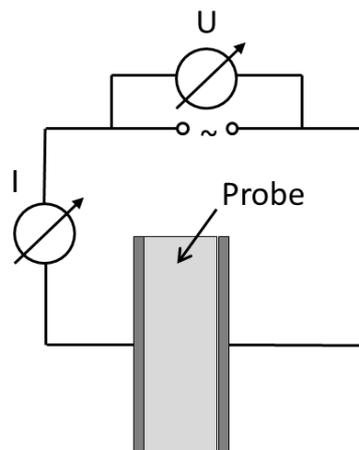


Abb. 30: Aufbau einer PEIS-Messung.

Das Zeitverhalten einer sinusförmigen Wechselspannung ($U(t)$) kann auf Basis der Spannungsamplitude (U_0), der Kreisfrequenz (ω) und der Zeit (t) definiert werden:

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

Gleichung 25

Sofern diese Wechselspannung vorgegeben wird, muss der Strom ebenfalls einen sinusförmigen Zeitverlauf mit gleicher Frequenz aufweisen, welche ggf. zusätzlich eine Phasenverschiebung (φ_I) aufweist. Dieser Stromverlauf ($I(t)$) kann auf Basis der Amplitude (I_0) definiert werden:

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi_I) \quad \text{Gleichung 26}$$

Die hierbei aufgeführte Amplitude sowie der Phasenwinkel resultieren aus den Bauteilen des elektrischen Schaltplans. Für die Momentanwerte sind folgende Strom-Spannungsbeziehungen für ohmsche Widerstände sowie Kondensatoren gegeben:

Ohmscher Widerstand (R): $U_R = RI$ Gleichung 27

Spule, Induktivität L : $U_L = L \frac{dI}{dt}$ Gleichung 28

Kondensator, Kapazität C_{Kond} : $U_c = \frac{1}{C} \int Idt$ Gleichung 29

Aus diesen Formeln sowie Gleichung 25 und Gleichung 26 ergeben sich, dass im Falle eines ohmschen Widerstandes keine Phasenverschiebung vorliegt, während eine Induktivität eine Phasenverschiebung von $-\pi/2$ und ein Kondensator eine Phasenverschiebung von $+\pi/2$ zur Folge haben. Abb. 31 veranschaulicht dieses.

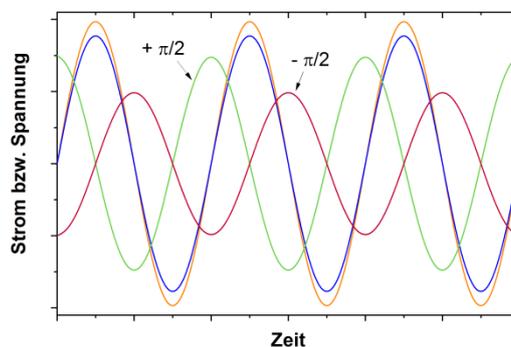


Abb. 31: Veranschaulichung der Phasenverschiebung zwischen angelegter Wechselspannung bei idealem Widerstand, Kondensator und induktiver Spule.

Bei der Impedanzspektroskopie wird der gesamte elektrische Widerstand des untersuchten Systems über ein breites Frequenzspektrum betrachtet. Die Impedanz ist hierbei aus dem Quotienten aus Spannung und Stromstärke definiert. Allerdings wird die Impedanz hierbei aus Widerständen mit und ohne Phasenverschiebung sowie frequenzabhängigen und -unabhängigen Widerständen zusammengesetzt. In der bisher vorgestellten Betrachtung im realen System wird die Summe aus frequenzunabhängigen (Z') und frequenzabhängigen Widerständen (Z'') betrachtet. Die Übertragung in die komplexe Darstellung ermöglicht eine Trennung dieser beiden Terme. Hierbei entspricht Z' dem Real-Teil und Z'' dem Imaginärteil.

Hierfür werden die Gleichungen der Wechselspannung und des Wechselstroms ebenfalls in die komplexe Darstellung überführt. Die Transformationsdarstellung für Gleichung 25 und Gleichung 26 lauten:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \rightarrow \hat{U} = U_0 e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin \omega t \quad \text{Gleichung 30}$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi_1) \rightarrow \hat{I} = I_0 e^{i\omega t + i\varphi_1} = \cos(\omega t + \varphi_1) + i \sin(\omega t + \varphi_1) \quad \text{Gleichung 31}$$

Hieraus ergibt sich für die komplexe Impedanz (\hat{Z}):

$$\hat{Z} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\varphi_1} = |\hat{Z}| e^{-i\varphi_1} = Z' - iZ'' \quad \text{Gleichung 32}$$

In der komplexen Darstellung gibt es ebenfalls jeweilige Rechenvorschriften für die Impedanz der jeweiligen Schaltplanelemente, welche in Tab. 12 vorgestellt sind.

Tab. 12: Elektrische Schaltplanelemente und deren Einfluss auf die Impedanz.

Elektrisches Element	Definition	Phasenverschiebung	Frequenzabhängig
Widerstand (R)	$Z = R$	0	Nein
Kapazität (C)	$Z_C = \frac{1}{i\omega C}$	$-\pi/2$	Ja
Induktivität (L)	$Z_L = i\omega L$	$+\pi/2$	Ja
Nicht ideale Kapazität (CPE)	$Z_{CPE} = Z_{CPE,0}(i\omega)^{-a}$ mit: $0 < a < 1$	$-\pi/2$ bis $+\pi/2$	Ja

Gemäß erstem und zweitem Kirchhoffschen Gesetz errechnet sich aus den einzelnen Impedanzen der jeweiligen Elemente die Gesamtimpedanz. Es gilt:

$$\text{Reihenschaltung: } Z_{\text{Gesamt}} = \sum_i Z_i \quad \text{Gleichung 33}$$

$$\text{Parallelschaltung: } \frac{1}{Z_{\text{Gesamt}}} = \sum_i \frac{1}{Z_i} \quad \text{Gleichung 34}$$

Im Falle der Charakterisierung eines Elektrolyten gemäß Abb. 30 ist es notwendig, die in diesem Elektrolyt ablaufenden Strom-Spannungsprozesse während einer Impedanzmessung in elektrische-Bauteile zu übersetzen und dementsprechend einen Ersatzschaltplan zu erstellen. Im Wesentlichen gibt es hierfür drei übliche Ersatzschaltpläne, welche zum Teil weitergehend spezifiziert werden. Diese sind in Abb. 32 vorgestellt.

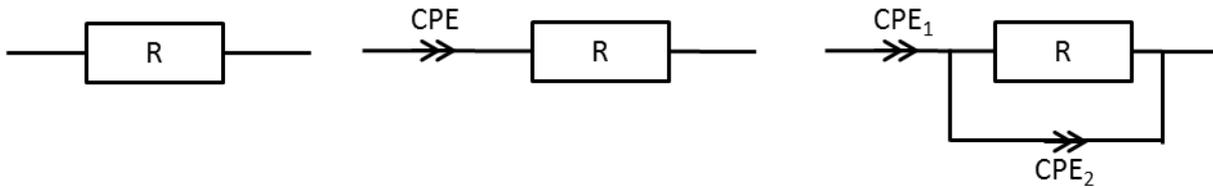


Abb. 32: Ersatzschaltpläne zur Bestimmung der Leitfähigkeit eines Elektrolyten. Von links nach rechts: Reiner Widerstand, *Constant Phase Element* und Widerstand in Reihenschaltung und *Constant Phase Element* und Widerstand in Reihenschaltung sowie *Constant Phase Element* in parallel Schaltung zum Widerstand.

Der Widerstand spiegelt in diesen Fällen jeweils die Leitfähigkeit des Elektrolyten wider. Diese ist aber nicht über den gesamten Frequenzbereich festzustellen, sondern erst im Gleichstromplateaubereich. Als dieses wird der Bereich, in dem der Widerstand frequenzunabhängig wird, bezeichnet. Bei höheren Frequenzen liegt der s.g. Dispersionsbereich vor und der Widerstand steigt mit steigender Frequenz an.

Das *Constant Phase Element* in Reihenschaltung zum Widerstand dient zur Beschreibung der Grenzflächenpolarisation an den jeweiligen Elektroden. Da diese keine idealen Kondensatoren darstellen, empfiehlt sich die Beschreibung in Form eines *CPE*. Die zusätzliche Parallelschaltung eines weiteren *CPE* dient der Beschreibung von Polarisationseffekten im Elektrolyt. Diese sind sowohl atomare Polarisationseffekte als auch die Schwingungspolarisationen der Moleküle.

Die praktische Anwendung gestaltet sich somit in der Form, dass durch Messung des Strom-Spannungsverhaltens die Gesamtimpedanz gemessen wird, durch Erstellung eines (Ersatz)-Schaltplans ergeben sich Differenzialgleichungen zur Lösung der einzelnen Elemente. Zu der Lösung dieser Gleichungen gibt es primär zwei Ansätze:

- a) Graphische Lösung
- b) Numerische Lösung

Zur graphischen Lösung sowie zur graphischen Darstellung der aufgenommenen Impedanzspektren gibt es im Wesentlichen zwei Darstellungen. Zum einen gibt es die Darstellung im sogenannten *Bode*-Diagramm, in dem der logarithmisch skalierte Betrag der Impedanz sowie die Phase gegen die logarithmisch skalierte Frequenz dargestellt werden. Zum anderen gibt es das sogenannte *Nyquist*-Diagramm, in dem der negative Imaginärteil der Impedanz gegen den Realteil selbiger aufgetragen wird. Diese Darstellungen basieren dementsprechend zum einen auf Polarkoordinaten und im Falle der *Nyquist*-Darstellung auf kartesischen Koordinaten.

Im Falle des Ersatzschaltplans in Abb. 32 links, bzw. für einen Ersatzschaltplan eines Widerstandes mit einem Kondensator in Parallelschaltung kann das Minimum in der *Nyquist*-Darstellung oder auch das Plateau des Impedanzbetrags im *Bode*-Diagramm als Wert für den Widerstand abgelesen werden. Im Fall der anderen beiden Ersatzschaltpläne ist die Differenzialgleichung numerisch zu lösen; welches mittels Software durchgeführt werden kann. In Abb. 34 ist exemplarisch ein *Bode*-Diagramm sowie eine *Nyquist*-Darstellung für ein sogenanntes RC-Glied dargestellt (s. Abb. 33).

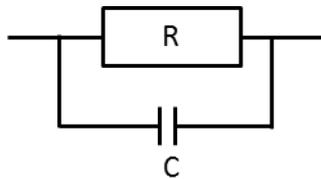


Abb. 33: Ersatzschaltplan für ein RC-Glied.

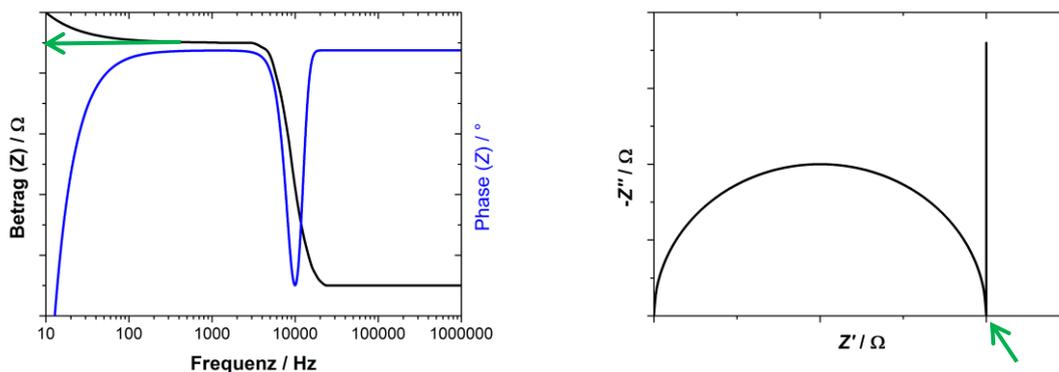


Abb. 34: Idealierte Impedanzdarstellung für ein RC-Glied in Form des *Bode*-Diagramms (links) und des *Nyquist*-Diagramms (rechts). Der grüne Pfeil markiert jeweils den abzulesenden Widerstand.

4.9 Temperaturabhängiges Leitfähigkeitsverhalten

Viele temperaturabhängige physikalische und chemische Prozesse weisen ein Verhalten nach *Arrhenius* auf und lassen sich mit der s.g. Arrhenius-Gleichung beschreiben.^[170,171]

Für die Leitfähigkeit gilt folgender Zusammenhang:^[78]

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad \text{Gleichung 35}$$

Hierbei ist σ_0 die Grenzleitfähigkeit bei theoretischer maximal Temperatur und E_a die Aktivierungsenergie des Ladungstransportes. Im Falle der logarithmischen und reziproken Skalierung gilt folgender Zusammenhang:

$$\ln(\sigma) = \ln(\sigma_0) - \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gleichung 36}$$

In dieser Auftragung entsprechen somit die Steigung der Aktivierungsenergie und der Achsenabschnitt dem Logarithmus der Grenzleitfähigkeit.

Die Aktivierungsenergie hängt somit nur von den Leitfähigkeitsdifferenzen zwischen den Temperaturstufen ab, während die Grenzleitfähigkeit von dem Betrag der Leitfähigkeit und der Aktivierungsenergie abhängt.

Die Aktivierungsenergie beschreibt die Energie zum Ladungstransport und die Grenzleitfähigkeit kann als Maß für die Anzahl der Ladungsträger gewertet werden.^[172] Als Erweiterung zur Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius kann eine Temperaturabhängigkeit der Grenzleitfähigkeit formuliert werden, sodass die modifizierte *Arrhenius*-Gleichung erhalten wird:^[173]

$$\sigma = A \cdot T^n \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad \text{Gleichung 37}$$

Hierbei ist A ein Temperaturunabhängiger präexponentieller Faktor und n eine Konstante. Eine häufige Größe für n ist -0.5.

Insbesondere bei reinen Polymerelektrolyten wird eine zusätzliche Erweiterung verwendet, wobei es sich um das sogenannte Verhalten nach *Vogel-Tammann-Fulcher (VTF)* handelt.^[174-176] Hierbei wird die Glasübergangstemperatur in der Temperaturabhängigkeit berücksichtigt. Dafür wird T_0 eingeführt, welche als idealisierte Glasübergangstemperatur 50 °C unter der bestimmten Glasübergangstemperatur definiert ist.

Gemäß *Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung* gilt folgender Zusammenhang zur Leitfähigkeit:^[172]

$$\sigma = A \cdot T^{-0.5} \cdot e^{\frac{-E_a}{k_B \cdot (T-T_0)}} \quad \text{Gleichung 38}$$

In Abb. 35 sind die Unterschiede zwischen diesen drei Gleichungen für ein theoretisches System mit einer Aktivierungsenergie von 0.1 eV und einer Leitfähigkeit bei 25 °C von 10 mS·cm⁻¹ für Arrhenius und modifiziert *Arrhenius*-artiges Verhalten dargestellt. Auf Basis der Werte nach modifiziertem *Arrhenius*-Verhalten zwischen 20 bis 60 °C wurde anschließend ein VTF-Verhalten mit einem Glasübergang von -40 °C berechnet. Zusätzlich sind in Tab. 13 die jeweiligen Parameter angegeben.

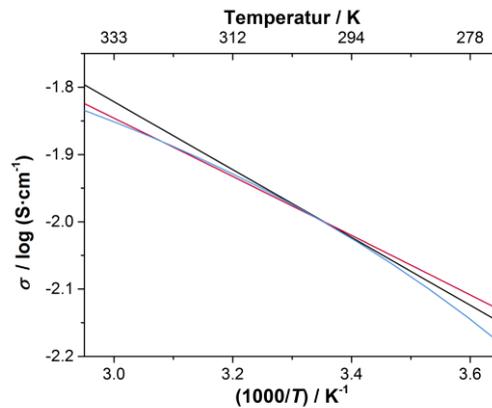


Abb. 35: Temperaturabhängiges Leitfähigkeitsverhalten gemäß Arrhenius, **modifiziert Arrhenius** und **Vogel-Tammann-Fulcher**. Die jeweiligen Parameter sind in Tab. 13 aufgeführt.

Tab. 13: Parameter der jeweiligen Gleichungen in Abb. 35. Für die Gleichungen nach *Arrhenius* wurden die Aktivierungsenergie und die Raumtemperatur bei 25 °C ($10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$) vorgegeben. *Vogel-Tammann-Fulcher*-Verhalten wurde auf Basis der Werte nach modifizierter Arrhenius-Gleichung und einer vorgegebenen Glasübergangstemperatur von -40 °C mittels linearer Regression berechnet.

	Arrhenius	Modifiziert Arrhenius	Vogel-Tammann-Fulcher
A	$0.49 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	$8.46 \text{ mS}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1}$	$0.949 \text{ mS}\cdot\text{K}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-1}$
E_a	0.1 eV	0.1 eV	0.017 eV
T_0	-	-	183.15 K

Wie in Abb. 35 ersichtlich, führt das Einfügen der Temperaturabhängigkeit bei der modifizierten Arrhenius-Gleichung nur zu einer sehr geringen Veränderung der Linearität. Der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit nach VTF-Gleichung führt in der logarithmischen Skalierung der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur zu einer Kurve mit abnehmender Steigung bei niedrigeren Temperaturen. Die Lage dieser Krümmung verschiebt sich in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur in identische Richtung.

5 Ergebnis und Diskussion

Wie in der Aufgabenstellung dargestellt steht zuerst die Untersuchung von Silica-Nanopartikeln in unterschiedlichen Elektrolyten im Fokus. Anschließend folgt die Entwicklung eines Polymergerüsts und die Charakterisierung dieses als Gel-Polymer-Elektrolyt, um auf den Ergebnissen dieses Gel-Elektrolyt aufbauend einen Gel-Polymer-Silica-Elektrolyt herzustellen und zu charakterisieren.

5.1 Synthese sphärischer Silica-Nanopartikel

Um eine robuste Synthese zur Herstellung von Silica-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Partikelgrößen zur Verfügung zu haben, wurde eine modifizierte Synthese nach Stöber *et al.*^[20] durchgeführt und über die Ammoniak-Konzentration die Partikelgröße eingestellt.

Hierfür wurde ein ternäres System, basierend auf Tetraethylorthosilicat, Ethanol und Ammoniak-Lösung, gewählt (siehe Abb. 36). Das Stoffmengenverhältnis zwischen TEOS und Ethanol wurde hierbei konstant gehalten (50 mmol TEOS auf 100.0 mL Ethanol (1.721 mol)) und der Anteil an Ammoniak variiert. Da mit einer wässrigen Ammoniak-Lösung (25 %) gearbeitet wird, ist somit indirekt auch der Wasseranteil variiert, wie im rechts stehenden Diagramm in Abb. 36 zu sehen ist.

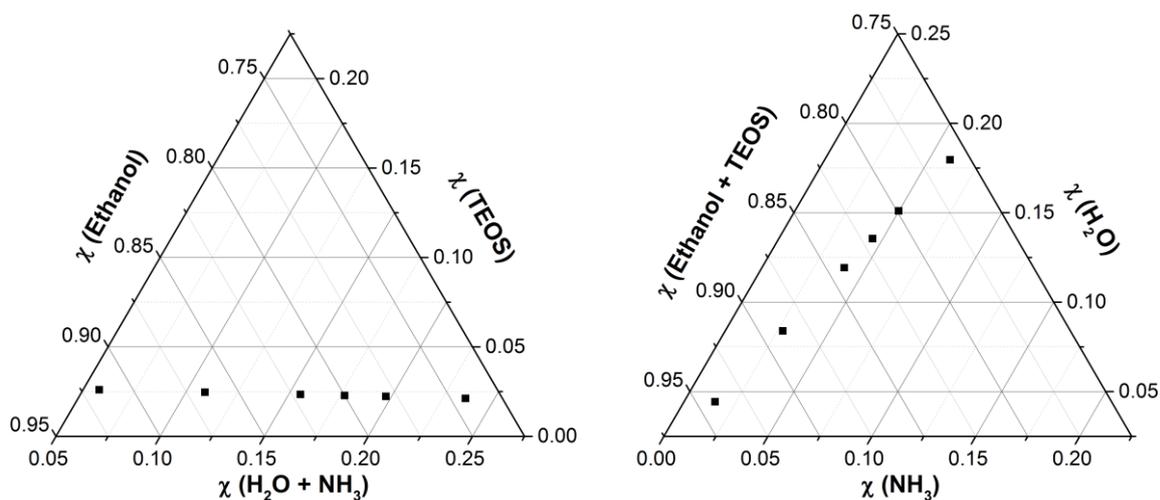


Abb. 36: Ternäre Diagramme der Stoffmengen-Konzentrationen für die untersuchten Ansätze nach Stöber *et al.*^[20] Es werden jeweils zwei zueinander konstante Stoffmengenverhältnisse zusammen dargestellt. Links: Wasser und Ammoniak und rechts: Ethanol und TEOS.

5.1.1 Charakterisierung mittels DLS

In Abb. 37 sind die Verteilungen der hydrodynamischen Durchmesser, welche mittels DLS bestimmt wurden, aufgetragen. Die Ammoniak-Konzentration ist bezogen auf das Volumen des Lösungsmittels Ethanol. Des Weiteren sind in Abb. 37 der Polydispersitätsindex sowie der mittlere Partikeldurchmesser gegen die Ammoniak-Konzentration dargestellt. Zusätzlich sind in Tab. 14 die jeweiligen Messwerte aufgeführt.

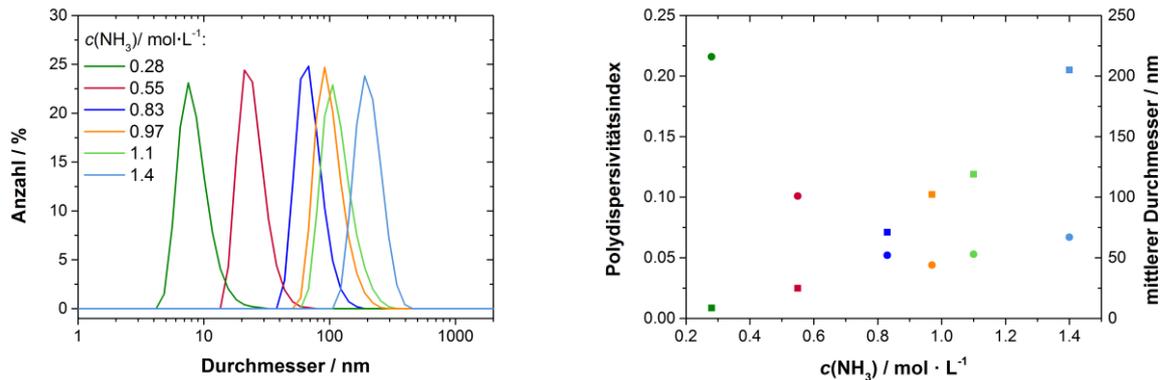


Abb. 37: DLS-Ergebnisse. Links: Partikelgrößenverteilung nach Anzahl. Rechts: PDI (●) und der mittlere Partikeldurchmesser (■) in Abhängigkeit der Ammoniakkonzentration.

Tab. 14: Mittels DLS bestimmter mittlerer hydrodynamischer Partikeldurchmesser nach Anzahl und Polydispersitätsindex in Abhängigkeit der Ammoniak-Konzentration.

Ammoniak-Konzentration / mol·L ⁻¹	Mittlerer hydrodynamischer Partikeldurchmesser / nm	Polydispersitätsindex
0.28	8.6	0.22
0.55	24.9	0.10
0.83	71.0	0.05
0.97	102.3	0.04
1.1	119.0	0.05
1.4	205.0	0.07

Es ist festzustellen, dass die Partikelgröße mit zunehmender Ammoniak-Konzentration zunimmt, während der PDI bis zu einer Konzentration von ca. 1 mol L^{-1} Ammoniak abnimmt und danach geringfügig wieder ansteigt. Diese Beobachtung deckt sich mit der von Han *et al.* aus dem Jahr 2017.^[30]

Die Partikelgrößenzunahme in Abhängigkeit der Ammoniak-Konzentration lässt sich in der Theorie mit der Kolloid-Stabilisierung erklären. Es findet ein Wachstumsprozess statt, bis ein stabilisiertes Kolloid entstanden ist. Eine höhere Ammoniak-Konzentration führt zu einer höheren Gesamtoberflächenladung, wodurch größere Partikel stabilisiert werden.^[177]

Der relativ hohe PDI bei niedrigen Ammoniak-Konzentrationen lässt sich durch die geringe Partikelgröße erklären. Hierdurch fallen bereits geringe Größenunterschiede massiv ins Gewicht. Die geringe PDI-Zunahme bei höheren Ammoniak-Konzentrationen deutet auf einen veränderten Wachstumsprozess hin, der zu einer breiteren Größenverteilung führt.^[177] Ab einer Ammoniak-Konzentration von $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt der PDI unterhalb 0.07. Dieses bedeutet, dass diese Synthesergebnisse als monodispers gewertet werden können (vgl. Kap. 4.2).

Daneben ist die veränderte Wasser-Konzentration als Einfluss zu berücksichtigen. Erst ab einer Ammoniak-Konzentration von $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist stöchiometrisch eine vollständige Hydrolyse aller TEOS-Moleküle vor der Kondensation möglich (siehe Abb. 38).

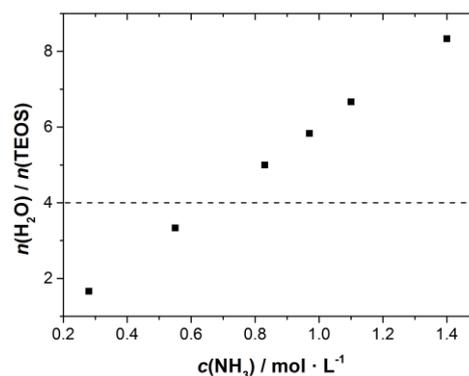


Abb. 38: Stoffmengenverhältnis zwischen Wasser und TEOS gegen die Ammoniak-Konzentration. Als gestrichelte Linie ist das zur vollständigen Hydrolyse des TEOS nötige Verhältnis von 4 eingezeichnet.

5.1.2 Charakterisierung mittels Stickstoff-Physisorption

Bei der Charakterisierung der erhaltenen Silica-Nanopartikel steht die Bestimmung der spezifischen Oberfläche mittels Stickstoff-Physisorption im besonderen Fokus, da dieses insbesondere bei der Deutung eventuell vorhandener Grenzflächeneffekte von Relevanz ist. Bei der Untersuchung der erhaltenen Silica-Nanopartikel mit dieser Methode erwies sich die Einstellung eines Gleichgewichtes als schwierig und daraus resultierend die Auswertung der spezifischen Oberfläche als fehlerbelastet. Aus diesem Grund erfolgt an dieser Stelle zuerst ein Exkurs zu den Herausforderungen der Charakterisierung von Silica-Nanopartikeln mittels Physisorption, bevor anschließend in Kap. 5.1.2.3 auf die Charakterisierung der zuvor vorgestellten Materialien eingegangen wird.

5.1.2.1 Besonderheiten bei der Stickstoff-Physisorption

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Silica-Nanopartikeln mittels Stickstoff-Physisorption fällt auf, dass häufig die die Isothermen nicht stetig verlaufen und selbst bei niedrigen Relativdrücken die Desorptionsisotherme höhere adsorbierte Volumen aufweist, als sie bei der Adsorptionsisotherme vorliegen. Dieses ist sowohl bei eigenen Messungen, wie in Abb. 39 exemplarisch dargestellt, als auch bei Literaturbeispielen wie z.B. von Watanabe *et al.*^[178] zu beobachten.

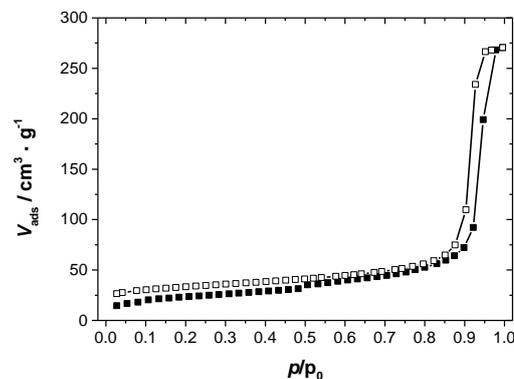


Abb. 39: Exemplarische Stickstoff-Physisorptionsisotherme (77 K) von Silica-Nanopartikeln (Material 1).

Diese Auffälligkeiten deuten darauf hin, dass während der Adsorption mit niedrigen Relativdruck (< 0.5) kein annähernder Gleichgewichtszustand erreicht wurde und offenbar der Prozess der adsorptiven Gleichgewichtseinstellung bei diesen Materialien verzögert stattfindet. Wesentlich für diese Annahme ist, dass selbst bei niedrigen Relativdrücken (unter 0.48) die Desorptionsisotherme höhere adsorbierte Volumen aufweist, als sie bei der Adsorptionsisotherme vorliegen. Dieses ist selbst bei Flaschenhalbsporen aufgrund der Kavitation nicht gegeben.^[179]

Sofern die Daten einer derartigen Adsorptionsisotherme mit signifikant verringerten Adsorptionsvolumen zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche verwendet werden, führt dies zu fehlerhaften spezifischen Oberflächen (Unterschätzung der spezifischen Oberfläche) (vgl. Kap. 4.1). Die Gleichgewichtszeiten und somit die Messzeit können aber nur in gewissen Maß verlängert werden, da diese die Fehlersensitivität durch apparative Undichtigkeiten erhöhen und die Gesamtmesszeit je nach Gerät durch die Kühlung begrenzt wird.

Um zu verstehen, von welchen Faktoren die Gleichgewichtsproblematik abhängt und wie dennoch eine möglichst exakte spezifische Oberfläche bestimmt werden kann, wurde dieser Effekt an drei Silica-Materialien und zwei verschiedenen Physisorptionsgeräten mittels unterschiedlicher Messparametern näher analysiert.

Hierfür wurden zwei selbst hergestellte Silica-Nanopartikel-Materialien (Mat. 1 & Mat. 2) und ein kommerzielle Silica-Material (Mat. 3) verwendet. Bei den selbst hergestellten Materialien handelt es sich um mittels einer modifizierten Synthese nach Stöber *et al.*^[20] hergestellten Silica-Nanopartikeln, wie sie bereits in Kap. 5.1 vorgestellt wurden. Die Ammoniak-Konzentrationen betragen hierbei $0.83 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Mat. 1) und $1.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Mat. 2). Allerdings wurden, wie in Kap. 9.2.1 vorgestellt, einzelne Syntheseparameter geringfügig verändert, sodass die Synthesergebnisse nicht zu den in Kap. 5.1 vorgestellten Partikeln identisch sind. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden daher im Folgenden diese Materialien ausschließlich als Mat. 1 und 2 bezeichnet.

Partikelform und -Größe sind entscheidende Parameter für die resultierende äußere Partikeloberfläche. Aus diesem Grund werden an dieser Stelle die wesentlichen morphologischen Eigenschaften der Testmaterialien vorgestellt.

In Abb. 40 ist die mit DLS bestimmte Größenverteilung der beiden Materialien 1 und 2 dargestellt. Zusätzlich sind in die jeweiligen Kennzahlen vorgestellt.

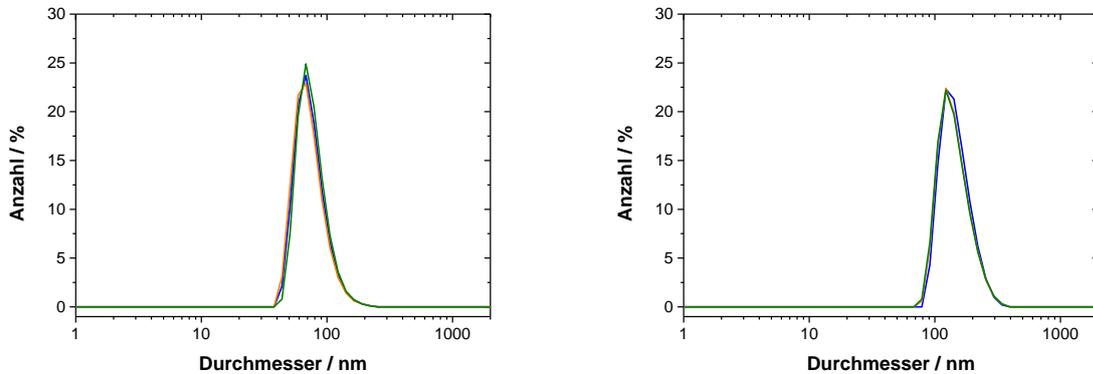


Abb. 40: Partikelgrößenverteilung (jeweils 3 Messungen) der Silica-Nanopartikel Mat. 1 (links) und Mat. 2 (rechts).

Tab. 15: Mittels DLS bestimmter mittlerer Partikeldurchmesser nach Anzahl und Polydispersivitätsindex der Materialien 1 und 2.

Material	Mittlerer Partikeldurchmesser / nm	Polydispersivitätsindex
1	75.3	0.087
2	146.8	0.062

Als drittes Material (Mat. 3) wurde ein *Nanopowder* von Sigma Aldrich verwendet (Sigma Aldrich Produktnummer: 637238), welches laut damaliger Herstellerangabe einen mittels SAXS bestimmten Partikeldurchmesser von 10-20 nm aufweist.

Um einen genaueren Eindruck über die Morphologie der Materialien zu erhalten, wurden diese mittels REM charakterisiert (Abb. 41). Während Material 1 und 2 sphärische Partikel mit einer Durchmesserverteilung zwischen und zwischen ähnlich der mit DLS bestimmten (ca. 50 bis 100 nm für Mat. 1 und ca. 100 bis 150 nm für Mat. 2) aufweisen, scheint es sich bei dem Material 3 um plättchenförmige Partikel mit einem Durchmesser von ca. 60 nm zu handeln. Auf eine nähere Bestimmung der Partikelgröße auf Basis der REM-Aufnahmen wird, aufgrund der begrenzten Aussagekraft wegen der Bedampfung mit Kohlenstoff, verzichtet.

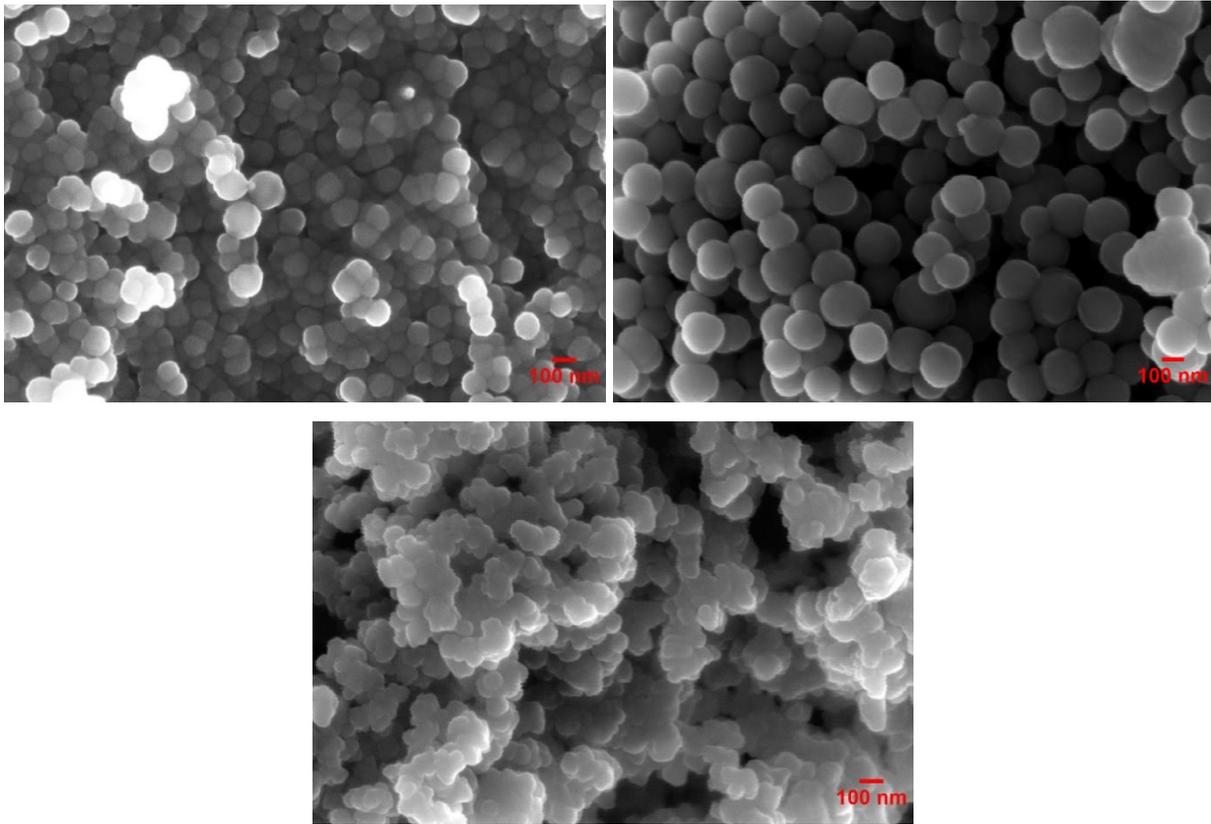


Abb. 41: REM-Aufnahmen der mit Kohlenstoff bedampften Materialien 1, 2 und 3 (von links nach rechts).

Es wurde auf zwei verschiedenen Geräten des Herstellers *Quantachrome Instruments* (*Autosorb*® und *Quadrasorb*®) gemessen, welche unterschiedliche Einstellungsparameter hinsichtlich der Gleichgewichtskriterien haben. Bei der *Quadrasorb*® wird nach einer Dosis Adsorptivgas die eingestellte Gleichgewichtszeit abgewartet. Sofern der Relativdruck in der Messzelle hierbei um mehr als bis zum eingestellten Toleranzdruck abfällt, wird bis zur Abbruchszeit bzw. Auszeit gewartet. Sollte sich der Relativdruck immer noch oberhalb des gewünschten Wertes befinden, so wird mit dem nächsten Messpunkt fortgefahren. Liegt der Relativdruck unterhalb des Sollwertes, so wird erneut Adsorptivgas dosiert. Sofern der Relativdruck während der Gleichgewichtszeit um weniger als den Toleranzdruck abfällt, so wird bereits nach der Gleichgewichtszeit mit dem nächsten Messpunkt fortgefahren.

Bei der *Autosorb*® hingegen wird nach einer Dosis die Relativdruckdifferenz in der Messzelle im Intervall der Gleichgewichtszeit berechnet. Erst wenn diese maximal 0.6 Torr beträgt und dazu der Relativdruck innerhalb des Toleranzbereiches zum gewünschten Absolutdruck liegt, wird mit dem nächsten Messpunkt fortgefahren. Wird der Toleranzbereich durch Unterschreitung des Sollwertes bereits zuvor überschritten, so wird erneut Adsorptivgas dosiert. Der Toleranzbereich ist in der Software der *Autosorb*® mit Indizes angegeben und variiert in Abhängigkeit des Druckes (p). Tab. 16 gibt die konkreten Toleranzdruckbereiche für die verwendeten Toleranzen an.

Tab. 16: Toleranzbereich des Absolutdrucks.^[180]

Toleranz	Toleranz je Absolutdruckbereich / Torr		
	0 – 0.999 Torr	1 – 75.999 Torr	≥76 Torr
1	+0.020 -0.007	+0.456 -0.152	+4.58 -1.52
3	+0.040 -0.013	+0.912 -0.304	+9.12 -3.04

In Abb. 42 ist exemplarisch eine Sorptionsstufe, welche die Gleichgewichtskriterien erfüllt, für das jeweilige Gerät dargestellt. Aufgetragen ist der Verlauf des Relativdrucks gegen die Zeit während einer Sorptionsdosis. Zu sehen ist, dass an beiden Geräten der jeweilige Solldruck (p_{soll}) durch die Adsorptivgasdosis überschritten wird. Im Fall der *Autosorb*® wird anschließend gewartet bis die Relativdruckänderung über den Zeitraum der Gleichgewichtszeit maximal 0.6 Torr beträgt. Erst wenn dieses der Fall ist und der Relativdruck noch im Toleranzbereich um den Sollwert liegt sind die Gleichgewichtskriterien für den Messpunkt erfüllt. Im Fall der *Quadrasorb*® wird ab Zugabe der Adsorptivgasdosis für den Zeitraum der Gleichgewichtszeit gewartet. Da in diesem Zeitraum der Relativdruckabfall den Toleranzwert überschreitet wird der Zeitraum der Auszeit abgewartet. Da nach Ablauf dieser der Relativdruck noch den Sollwert übersteigt sind die Gleichgewichtskriterien für den Messpunkt erfüllt. Wäre während der Gleichgewichtszeit der Relativdruckabfall geringer als der Toleranzwert, so wären bereits zu diesem Zeitpunkt die Gleichgewichtskriterien für den Messpunkt erfüllt.

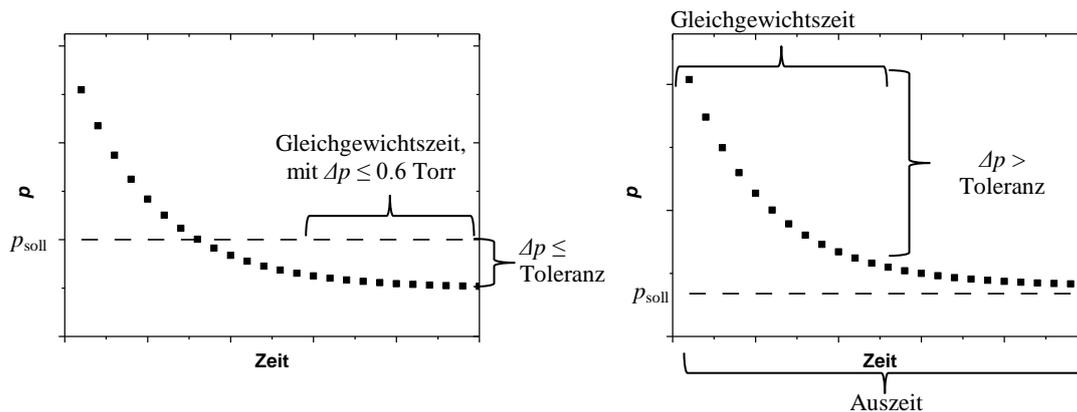


Abb. 42: Schematische Sorptionsstufe mit jeweils erfüllten Gleichgewichtskriterien für die *Autosorb*® (links) und *Quadrasorb*® (rechts).

Die beiden Geräte unterscheiden sich somit in ihren Gleichgewichtskriterien deutlich. Beide Methoden ermöglichen es aber ähnliche Ergebnisse zu erhalten. Als Orientierung kann die jeweils vom Hersteller empfohlene Standardeinstellung als Vergleich verwendet werden. Für die *Autosorb*® ist dieses das Programm A1^[180] und für die *Quadrasorb*® ähnlich dem Programm Q1 mit einer Gleichgewichtszeit von 80 Sekunden und einer Auszeit von 160 Sekunden.^[181] Tab. 17 und Tab. 18 zeigen einen Überblick der unterschiedlichen Messprogramme.

Tab. 17: Messprogramme an der *Quadrasorb*® (jeweils mit Stickstoff).

Messprogramm	Toleranz / Torr	Gleichgewichtszeit / s	Auszeit / s
Q1	0.05	30	300
Q2	0.01	1800	3000

Tab. 18: Messprogramme an der *Autosorb*®.

Messprogramm	Toleranz	Gleichgewichtszeit / s	Verwendetes Gas
A1	3	120	N ₂
A2	3	240	N ₂
A3	1	600	Ar

Insgesamt zeigt sich bei dieser Betrachtung, dass bei Messungen mit der *Quadrasorb*® eine höhere Gewissenhaftigkeit bei der Einstellung der Parameter notwendig ist, da hierbei durch zu starke Reduktionen der Zeiten bzw. eine zu hohe Toleranz sofort Messungen weit außerhalb einer Gleichgewichtslage resultieren. Die Messungen der *Autosorb*® sind hierbei durch die fest eingestellte Toleranz von 0.6 Torr und der zulässigen Abweichung vom Sollwert in Abhängigkeit der Absolutdruckbereiches robuster und weniger fehleranfällig. Durch unglückliche Messpunktwahl können diese Einstellungen aber auch zu unverhältnismäßig hohen Gleichgewichtsgenauigkeiten und dadurch verlängerte Messzeiten führen.

Bei den verwendeten Messprogrammen handelt es sich bei den Programmen A1 und Q1 jeweils annähernd um die vom Hersteller empfohlenen Standardeinstellungen.^[180,181] Mit dem Messprogramm A2 wird die Gleichgewichtszeit verdoppelt, welches aufgrund der bei der Autosorb® festgestellten Toleranz von 0.6 Torr Relativdruckänderung während der Gleichgewichtszeit, dieses eine massive Verfeinerung der Gleichgewichtskriterien zur Folge hat. Mit dem Programm A3 wird die Gleichgewichtszeit im Vergleich zu dem Programm A2 mehr als verdoppelt und zusätzlich die zulässige Abweichung vom Sollwert halbiert und somit die Gleichgewichtskriterien weiter begrenzt. Daneben wurde bei diesem Programm das Adsorptivgas von Stickstoff zu Argon gewechselt. Dieses hat zwei Gründe. Zum einen hat Argon im Gegensatz zum Stickstoff kein Quadrupolmoment und zeigt auch sonst keine spezifischen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen des Adsorbens. Zum anderen liegt Argon als einatomiges Gas vor, während Stickstoff aus zwei Atomen aufgebaut ist. Dieses führt dazu, dass Stickstoff in unterschiedlichen Konformationen auf der Oberfläche adsorbieren kann, welche unterschiedlich große Flächen benötigen.

Das Messprogramm Q2 stellt eine ähnliche Verschärfung der Parameter dar. In diesem Fall ist insbesondere die Verzehnfachung der Auszeit im Vergleich zu dem Programm Q1 von Relevanz, da ein Druckabfall von über 0.01 Torr während der ersten 1800 s sehr wahrscheinlich ist und somit dieses Gleichgewichtskriterium im Normalfall nicht erreicht wird.

Es ergibt sich somit die in Gleichung 39 dargestellte Reihenfolge mit zunehmend eingrenzender Gleichgewichtsparameter:

$$Q1 \leq A1 < A2 < A3 < Q2$$

Gleichung 39

In Abb. 43 sind sämtliche Stickstoff- und Argon-Physisorptionsisothermen der Materialien 1 und 2 dargestellt.

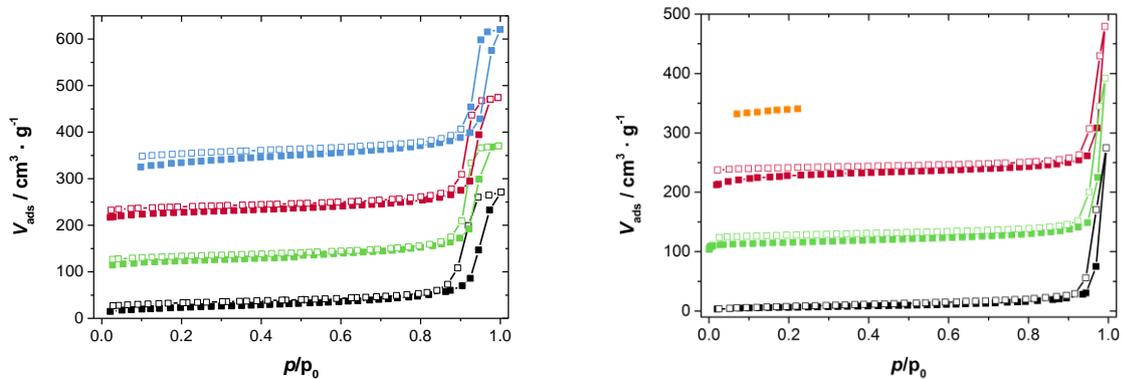


Abb. 43: Stickstoff- und Argon-Physisorptionsisothermen (77 K bzw. 87 K für Argon) des Materials 1 (links) und 2 (rechts), jeweils mit einem Offset $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1, A2, A3, Q2.

Durch die unterschiedlichen Messprogramme ändert sich der grundsätzliche Verlauf der Isotherme nicht. Es sind alles Typ IV a) Isothermen mit einer Typ H1 Hysterese.^[160] Die Hysterese lässt sich durch die interpartikulären Zwischenräume erklären. Aufgrund der größeren Partikel sind auch die interpartikulären Zwischenräume beim Material 2 größer, womit sich die Verschiebung der Porenkondensation zu höherem Relativdrücken erklären lässt. Um diese näher zu betrachten, wurden die Messungen mittels DFT-Methode mit denen in Kap. 4.1 vorgestellten Kernels ausgewertet. Die resultierende Porendurchmesserverteilung ist in Abb. 44 dargestellt.

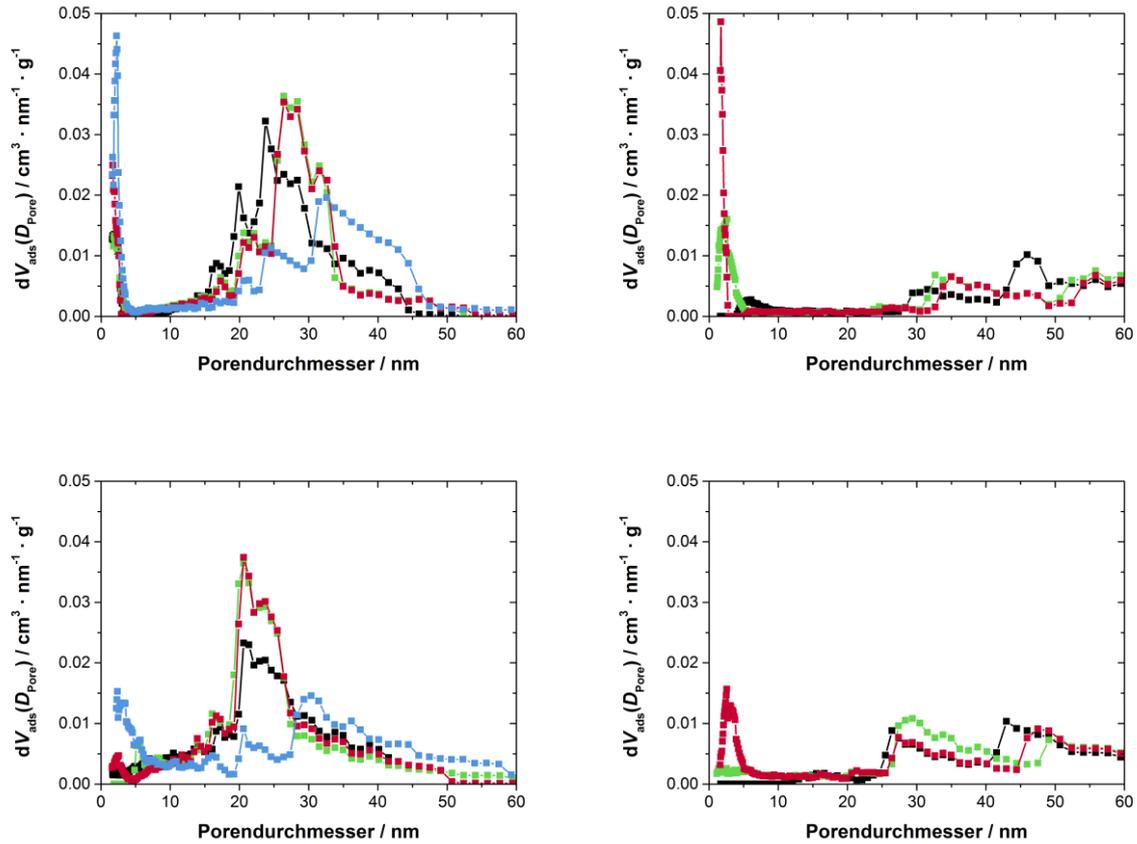


Abb. 44: Porendurchmesserverteilung der in Abb. 43 vorgestellten Isothermen des Materials 1 (links) und 2 (rechts) auf Basis der DFT-Methode; Oben: N_2 bei 77 K bzw. Ar bei 87 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Gleichgewichtsmodell); Unten: N_2 bei 77 K bzw. Ar bei 87 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Adsorptionsastmodell. Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1, A2, A3.

Die Porengrößenverteilungen zeigen für alle Modelle einen ungefähren bimodalen Verlauf. Es ist jeweils ein Maximum am Übergang zwischen Mikro und Mesoporen im Bereich um 2 nm zu beobachten. Daneben zeigen die Modelle ein weiteres Verteilungsmaximum zwischen 20 und 30 nm für das Material 1 und ein breites Maximum zwischen 30 und 60 nm für das Material 2. Zu beobachten ist daneben, dass im Falle der Auswertung des Adsorptionsastes die Porendurchmesserverteilung für die größeren Mesoporen in Abhängigkeit der Messprogramme bei der Auswertung der Adsorptionisotherme besser übereinstimmt als im Falle der Auswertung der Desorptionisotherme. Dieses ist insbesondere bei Material 1 deutlich zu beobachten.

Im Falle der Desorptionsisotherme ist eine Verschiebung zu größeren Porendurchmessern mit zunehmender Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter festzustellen. Erklärt werden kann dieses durch Netzwerkeffekte in Form von Perkolation und *pore blocking* innerhalb der Partikelagglomerate. So ist ein umfangreiches Porennetzwerk nur durch relativ wenige Poren entsprechender Größe und oder nur durch Flaschenhalsporen mit kleinerem Porendurchmesser im Bereich des Flaschenhalses zugänglich, welches beides eine verzögerte Desorption zur Folge hat.^[179,182]

Die größeren Mesoporen lassen sich durch die interpartikulären Zwischenräume erklären. Für diese kann orientierend und idealisiert auf Basis der dichtesten Kugelpackung der Kugeldurchmesser der Tetraeder- und Oktaederlücke ($d_{\text{Tetraederlücke}}$ und $d_{\text{Oktaederlücke}}$) berechnen werden. Für diese gilt in Abhängigkeit des Partikeldurchmesser (d_{Partikel}) die in Gleichung 40 und Gleichung 41 beschriebenen Zusammenhänge. Diese Annahme geht allerdings von einer streng monodispersen Partikelgrößenverteilung und Partikeln mit exakter Kugelgeometrie aus, die in dichtester Kugelpackung vorliegen. Dieses ist, wie es in Abb. 41 zu sehen ist, nicht gegeben, sodass die Werte lediglich als Orientierungswerte zu betrachten sind.

$$d_{\text{Tetraederlücke}} = (\sqrt{2} - 1)d_{\text{Partikel}} \quad \text{Gleichung 40}$$

$$d_{\text{Oktaederlücke}} = \left(\frac{\sqrt{6}}{2} - 1\right)d_{\text{Partikel}} \quad \text{Gleichung 41}$$

In Abhängigkeit des mittels DLS bestimmten mittleren Partikeldurchmessers ergeben sich somit die in Tab. 19 vorgestellten Werte für die Tetraeder- und Oktaederlückendurchmesser.

Tab. 19: Durchmesser der Tetraeder- und Oktaederlücke der Materialien 1 und 2 auf Basis der mittels DLS bestimmten mittleren Partikeldurchmesser.

Material	Tetraederlücke / nm	Oktaederlücke / nm
1	16.9	31.2
2	33.0	60.8

Die beobachteten Porenverteilungen im größeren Mesoporenbereich stehen somit in näherungsweise Übereinstimmung zu den berechneten Tetraeder- und Oktaederlücken einer dichtesten Kugelpackung. Neben der bereits qualitativ beschriebenen Porenverteilung kann hierzu auch zusätzlich das jeweilige Maximum der Porenverteilung der Materialien in Abhängigkeit des Messprogramms betrachtet werden (siehe Tab. 20 und Tab. 21). Die Werte hierfür liegen jeweils zwischen den berechneten Durchmesser der Tetraeder- und Oktaederlücke.

Die dennoch vorhandene Unschärfe zwischen Porendurchmesserverteilung und berechneten Durchmesser der jeweiligen Lücken dichtester Kugelpackungen lässt sich durch die Partikelgrößenverteilung und dem nicht Vorliegen einer dichtesten Kugelpackung erklären. Daneben ist aufzuführen, dass die verwendeten NLDFT-Kernels von konkaven Oberflächen ausgehen, während die interpartikulären Zwischenräume aufgrund der sphärischen Partikel konvexe Oberflächen aufweisen. Dieses führt zum einen dazu, dass mit jeder weiteren Adsorptionsschicht im Bereich der Mehrschichtadsorption eine größere Menge adsorbiert werden kann anstatt einer geringeren Menge, wie es im Falle einer konkaven Oberfläche wäre. Daneben findet nicht eine schlagartige Adsorptivkondensation in der Pore statt, welche bei Erreichung eines spezifischen Relativdrucks die vollständige Pore kondensiert, sondern in den kleineren interpartikulären Zwischenräumen setzt jeweils eine Kondensation ein, die sich bei höheren Relativdrücken in den größeren interpartikulären Zwischenräumen ausweitet und diese im Zuge einer Überlagerung füllt.

Ebenfalls ist für den Anpassungsfehler der simulierten Isotherme eine Abhängigkeit zur Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter im Falle der Auswertung des Adsorptionsastes in Form eine Abnahme des Wertes festzustellen (siehe Tab. 20 und Tab. 21). Mit einem minimalen Wert von 0.61 % liegt dieser für das Material 1 in einem Bereich geordneter periodisch mesoporöser Silica-Materialien.^[183] Mit einem minimalen Wert von 1.06 % ist die Auswertung der Adsorptionsisotherme für Material 2 etwas ungenauer, welches sich durch die größeren Partikel, den damit größeren interpartikulären Zwischenräumen und der methodischen Grenze bei kleinen Makroporen erklären lässt. Im Falle der Auswertung der Desorptionsisotherme sind die Anpassungsfehler mit ca. 1 % für Material 1 und ca. 2 % für Material 2 etwas größer aber immer noch relativ exakt. Ursächlich für diesen größeren Fehler sind vermutlich die zuvor vorgestellten Netzwerkeffekte wie auch ein höherer Mikroporenanteil, welcher im Folgenden näher erörtert wird.

Es ist festzustellen, dass insbesondere bei der Auswertung des Desorptionsast mit zunehmender Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter der Anteil an Mikroporen und kleinen Mesoporen ($D_{\text{Pore}} < 5 \text{ nm}$) zunimmt. Bei der Auswertung der Adsorptionsisotherme ist dieser Fall auch zu beobachten, allerdings ist der absolute Anteil dieser Porengrößen kleiner. Ursächlich ist ein höheres adsorbiertes Volumen bei der Desorption im Vergleich zur Adsorption für identische Relativdrücke im Bereich unter 0.2. Die Anteilszunahme an Mikroporen und kleinen Mesoporen ($D_{\text{Pore}} < 5 \text{ nm}$) mit zunehmender Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter lässt sich durch ein höheres adsorbierte Volumen im Relativdruckbereich unter 0.2 mit zunehmender Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter erklären. Diese Effekte werden im Folgenden näher betrachtet.

Zusammenfassend sind in Tab. 20 und Tab. 21 die Maxima der Porendurchmesserverteilung im Bereich bis 5 nm und zwischen 5 und 60 nm sowie die Anpassungsfehler der mittels DFT-Methode berechneten Isotherme zur gemessenen Isotherme für die jeweiligen Materialien und Messprogramme dargestellt.

Tab. 20: Maximum der Porendurchmesserverteilung im Bereich bis 5 nm und zwischen 5 und 60 nm sowie die Anpassungsfehler der mittels DFT-Methode berechneten Isotherme zur gemessenen Isotherme auf Basis des NLDFT Gleichgewichtsmodells in Abhängigkeit des Materials und des Messprogramms.

Material	Messprogramm	Maximum Porendurchmesser-Verteilung bis 5 nm / nm	Maximum Porendurchmesser-Verteilung bis ab 5 nm / nm	Anpassungsfehler der simulierten Isotherme / %
1	Q1	1.9	23.8	0.99
1	A1	1.9	26.4	1.10
1	A2	1.7	26.4	1.04
1	A3	2.2	32.6	0.98
2	Q1	4.9	46.0	1.92
2	A1	2.5	55.9	2.92
2	A2	1.7	55.9	1.79

Tab. 21: Maximum der Porendurchmesserverteilung im Bereich bis 5 nm und zwischen 5 und 60 nm sowie die Anpassungsfehler der mittels DFT-Methode berechneten Isotherme zur gemessenen Isotherme auf Basis des NLDFT Adsorptionsastmodells in Abhängigkeit des Materials und des Messprogramms.

Material	Messprogramm	Maximum Porendurchmesser-Verteilung bis 5 nm / nm	Maximum Porendurchmesser-Verteilung bis ab 5 nm / nm	Anpassungsfehler der simulierten Isotherme / %
1	Q1	4.9	20.6	1.02
1	A1	4.9	20.6	0.87
1	A2	2.6	20.6	0.77
1	A3	2.4	30.4	0.61
2	Q1	-	43.0	2.43
2	A1	1.4	29.4	1.14
2	A2	2.6	47.5	1.06

Als wesentliches Merkmal fällt bereits bei den Stickstoff- und Argon-Physisorptionsisothermen in Abb. 43 auf, dass alle Desorptionsisothermen ein höheres adsorbiertes Volumen aufweisen, als die Adsorptionsisothermen bei gleichem Relativdruck. Allerdings scheinen unstetige Sprünge innerhalb der Adsorptionsisotherme durch die längeren Gleichgewichtszeiten verringert zu werden. Die Isothermen der Programme Q1 und A1 sind für das Material 1 nahezu deckungsgleich. Im Fall des Materials 2 wurden bei dem Messprogramm A1 zusätzliche Messpunkte bei sehr niedrigem Relativdruck gesetzt. Dieses erklärt, weshalb in diesem Fall die Adsorptionsisotherme höhere adsorbierte Volumina bei gleichem Relativdruck aufweist als beim Messprogramm Q1. Insgesamt scheinen die Adsorptionsisothermen mit höheren Gleichgewichtszeiten ein höheres Volumen zu adsorbieren. Dieses wird deutlich beim Betrachten der Isothermen im Relativdruckbereich von 0 bis 0.5 (Abb. 45). Diese deutet darauf, dass insbesondere die Adsorption der Mikroporen bei den betrachteten Materialien kinetisch gehemmt ist und nur sehr langsam abläuft. Dadurch, dass diese erst mit stärker eingegrenzten Gleichgewichtsparametern gefüllt werden, erfolgt auch die vollständigere Detektion der Mikroporen und kleinen Mesoporen mittels DFT-Methode mit zunehmend eingegrenzten Gleichgewichtsparametern, welches sich in einem höheren Anteil dieser Porengrößen bei der Porendurchmesserverteilung widerspiegelt. Eine schichtweise Adsorption auf der kompletten Oberfläche ist allerdings essentiell für eine korrekte Anwendung der BET-Methode, da Ansonsten eine Unterschätzung der spezifischen Oberfläche erfolgt.

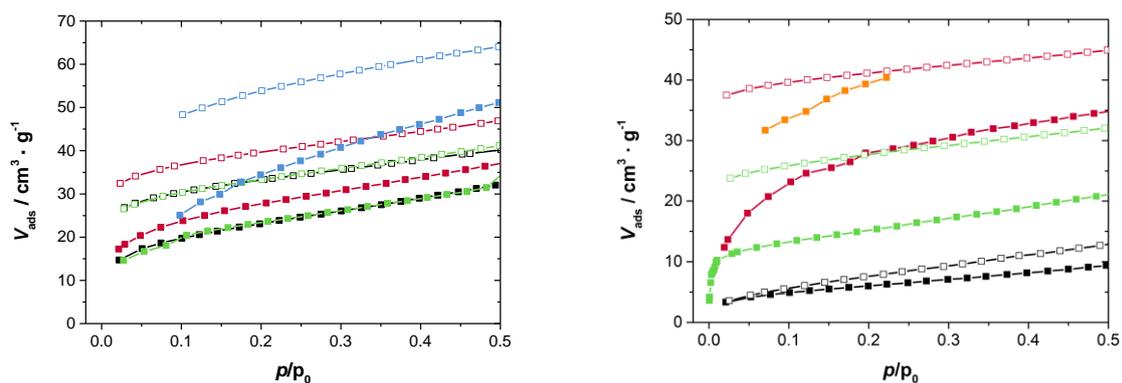


Abb. 45: Stickstoff- und Argon-Physisorptionsisothermen (77 K bzw. 87 K für Argon) des Materials 1 (links) und 2 (rechts). Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1, A2, A3, Q2.

Mit dem Messprogramm Q2 wird der Versuch unternommen durch möglichst engbegrenzte Gleichgewichtsparameter eine ideale Isotherme nahe am Gleichgewichtszustand zu erhalten. Aufgrund der begrenzten Messzeit wurde bei dieser Isotherme aber ausschließlich eine Adsorptionsisotherme im Relativdruckbereich zwischen 0.08 bis 0.2 aufgenommen um diese mittels BET-Methode hinsichtlich der spezifischen Oberfläche auszuwerten. Für das Material 2 ist festzustellen, dass dieses zum höchsten adsorbierten Volumen bei gleichem Relativdruck führte.

Material 3 unterscheidet sich in seiner Form von einem anderen Isothermenverlauf (Abb. 46). Hier liegt ebenfalls eine Typ IV a) Isotherme mit einer Typ H1 Hysterese vor. Aufgrund der plättchenförmige Partikelform kann auch eine Typ H3 Hysterese vermutet werden. Die Adsorptionsisotherme entspricht zwar im Verlauf einer Typ II Isotherme allerdings fehlt für eine Typ H3 Hysterese das deutliche Schließen der Hysterese im Relativdruckbereich der Kavitation (siehe Abb. 47 rechts).^[160]

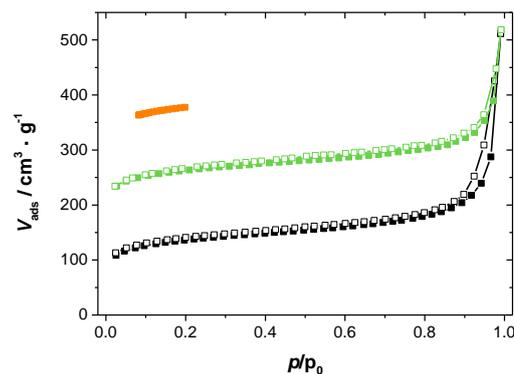


Abb. 46: Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des Materials 3 jeweils mit $100 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ Offset. Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1, Q2.

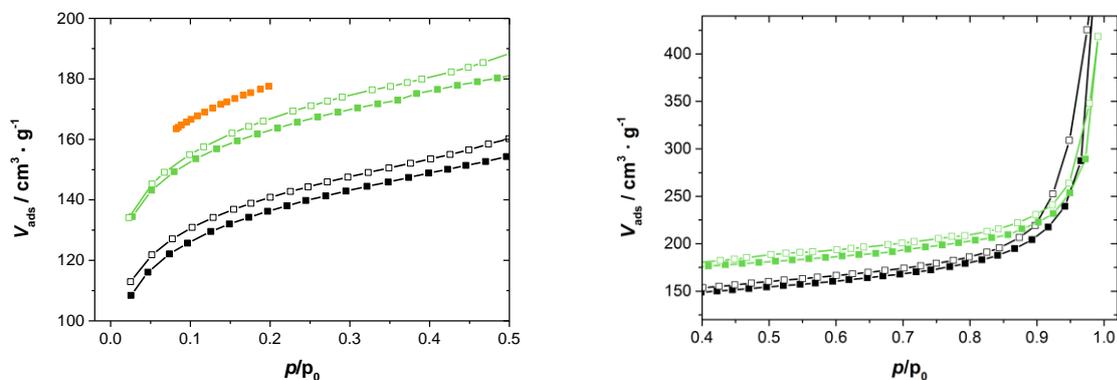


Abb. 47: Vergrößerte Darstellung der Stickstoff-Physisorptionsisothermen (77 K) des Materials 3. Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1, Q2.

Auch bei diesem Material verlaufen die Desorptionsisothermen bei höheren adsorbiertem Volumen als die Adsorptionsisotherme bei gleichem Relativdruck aufweist. Allerdings unterschieden sich bei diesem Material bereits die Isothermen des Programms Q1 und A1 deutlich voneinander. Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen Gleichgewichtsbestimmungen sein, sodass die Autosorb® die schlitzförmigen interpartikulären Poren der Plättchen besser erfasst. Durch eine Verringerung des Toleranzbereiches und einer Verlängerung der Gleichgewichtszeit wurde auch an diesem Material mit dem Programm Q2 die maximale Volumenadsorption im Relativdruckbereich zwischen 0.08 und 0.2 erzielt.

In Abb. 48 ist die mittels DFT-Methode bestimmte Porendurchmesserverteilung der in Abb. 46 vorgestellten Isothermen des Materials 3 dargestellt. In dieser ist jeweils nur ein signifikanter Anteil an Mikroporen und kleineren Mesoporen festzustellen, während nahezu keine größeren Mesoporen (Porendurchmesser über 10 nm) detektiert werden. Die Auswertung des Adsorptionsastes und des Desorptionsastes führt nur zu geringen Unterschieden. Am signifikantesten ist noch, dass im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Materialien bei der Auswertung des Adsorptionsastes bei dem Messprogramm A1 ein höherer Mikroporenanteil festzustellen ist. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass im Falle dieses Messprogramms der erste Adsorptionsmesspunkt bei dem niedrigsten Relativdruck der beiden Messungen aufgezeichnet wurde. Hierdurch ist die DFT-Methode in der Lage den Anteil der Porengröße einer weiteren Mikroporenklasse zu bestimmen. Sodass in diesem Fall der erste Punkt der Porendurchmesserverteilung bei 1.8 nm liegt, während die Verteilung bei den anderen Isothermen erst bei 1.9 nm beginnt.

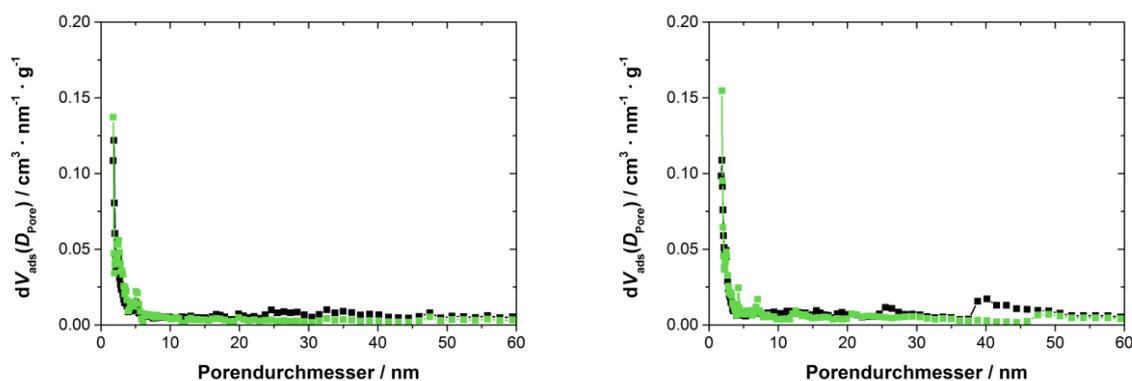


Abb. 48: Porendurchmesserverteilung der in Abb. 46 vorgestellten Isothermen des Materials 3 auf Basis der DFT-Methode; links: N₂ bei 77 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Gleichgewichtsmodell); rechts: N₂ bei 77 K auf Silica (zylindrische Poren, NLDFT Adsorptionsastmodell). Die Farbe steht jeweils für das Messprogramm: Q1, A1.

Zusätzlich sind in Tab. 22 die Maximalwerte der Porendurchmesserverteilungen sowie der Anpassungsfehler der simulierten Isothermen in Abhängigkeit des NLDFT Modells und des Messprogramms für Material 3 dargestellt. Der Anpassungsfehler ist in allen Fällen sehr gering, was sich durch den sehr geringen Mesoporenanteil erklären lässt. Des Weiteren sind für die mittels Messprogramm A1 erhaltenen Isothermen die Anpassungsfehler deutlich kleiner, welches die vorherige These, dass die Gleichgewichtsparameter der Autosorb® die schlitzförmigen interpartikulären Poren der Plättchen besser erfassen, unterstützt.

Tab. 22: Maximum der Porendurchmesserverteilung sowie die Anpassungsfehler der mittels DFT-Methode berechneten Isotherme zur gemessenen Isotherme in Abhängigkeit des NLDFT Modells und des Messprogramms für Material 3.

Messprogramm	NLDFT Modell	Maximum Porendurchmesser-Verteilung / nm	Anpassungsfehler der simulierten Isotherme / %
Q1	Gleichgewichtsmodell	1.9	0.39
A1	Gleichgewichtsmodell	1.8	0.22
Q1	Adsorptionsastmodell	1.9	0.44
A1	Adsorptionsastmodell	1.9	0.25

Wesentlich für die Charakterisierung der Silica-Nanopartikel ist die Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Diese wurde mittels Mehrpunkt-BET-Auswertung unter Zuhilfenahme des *Micropore Assistent* für die jeweiligen Isothermen durchgeführt. In Tab. 23 sind die erhaltenen spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit des Materials und des Messprogramms dargestellt. Zur Auswertung wurden jeweils mindestens vier Messpunkte verwendet. Der Korrelationskoeffizient der Regressionsgeraden liegt jeweils über 0.999.

Bei der Betrachtung der spezifischen Oberflächen ist jeweils eine Zunahme der Werte mit Eingrenzung der Gleichgewichtsparameter festzustellen. Eine Verlagerung der Messpunkte zu niedrigeren Relativdrücken, wie es bei Mat. 2 bei dem Messprogramm A2 der Fall ist, führt zwar zu einer besseren Auflösung der Mikroporendurchmesser-Verteilung weist aber dennoch eine Unterbestimmung der spezifischen Oberfläche auf.

Tab. 23: Mittels Mehrpunkt-BET-Auswertung bestimmte spezifische Oberflächen der unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit des Sorptions-Messprogramms.

Material	spezifische Oberfläche je Messprogramm / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$				
	Q1	Q2	A1	A2	A3
1	84.1	-	84.0	101	115
2	22.6	140	53.9	111	-
3	496	633	589	-	-

In Tab. 24 und Tab. 25 sind zum Vergleich die spezifischen Oberflächen angegeben, welche auf Basis der DFT-Methode bestimmt wurden. Festzustellen ist, dass bei Auswertung der Desorptionsisotherme die Werte größtenteils die mittels Mehrpunkt-BET-Auswertung erhaltenen übersteigt. Während sie im Falle der Auswertung der Adsorptionsisotherme etwas geringere Werte aufweisen. Herausstechen die Methode A3 und die Methode A1 für das Material 2. In diesen beiden Fällen stehen die Werte der spezifischen Oberfläche zwischen Mehrpunkt-BET-Auswertung und DFT-Modell der Adsorptionsisotherme annähernd in Übereinstimmung. Dieses kann erklärt werden durch die jeweils höhere Auflösung der Mikroporenverteilung.

Tab. 24: Mittels NLDFT Modell bestimmte spezifische Oberfläche der unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit des Sorptions-Messprogramms bei Auswertung der Desorptionsisotherme.

Material	spezifische Oberfläche je Messprogramm / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$				
	Q1	Q2	A1	A2	A3
1	122	-	121	159	185
2	27.5	-	89.1	187	-
3	603	-	750	-	-

Tab. 25: Mittels NLDFT Modell bestimmte spezifische Oberfläche der unterschiedlichen Materialien in Abhängigkeit des Sorptions-Messprogramms bei Auswertung der Adsorptionsisotherme.

Material	spezifische Oberfläche je Messprogramm / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$				
	Q1	Q2	A1	A2	A3
1	76.4	-	78.6	91.8	116
2	27.9	-	52.3	80.5	-
3	569	-	720	-	-

Für das Material 3 übersteigen alle mittels DFT-Modell erhaltenen spezifischen Oberflächen die mittels Mehrpunkt-BET-Auswertung bestimmten Werte. In diesem Fall wird vermutlich insbesondere die stark abweichende Porengeometrie zwischen Modell und Realität ursächlich sein.

Es konnte somit gezeigt werden, dass zur exakten Bestimmung von Silica-Nanomaterialien drastisch verlängerte Gleichgewichtszeiten und geringere Toleranzen nötig sind. Die mögliche Ursache scheinen gegenüber der Adsorption kinetisch gehemmte Bereiche der Oberfläche zu sein. Daneben weisen die mittels modifizierten Synthese nach Stöber *et al.*^[20] hergestellten Silica-Nanopartikel einen relativ hohen Anteil an Mikroporen auf. Diese Faktoren deutet auf eine innere Oberfläche und somit eine Porosität der Silica-Nanopartikel.

Die These, dass Silica-Partikel, die mittels Stöber-Synthese dargestellt wurden, eine innere Oberfläche aufweisen, wurde bereits 1994 durch den Vergleich von mittels BET-bestimmten spezifischen Oberflächen gegenüber mittels NMR-Spektroskopie ausgerechneten spezifischen Oberflächen gezeigt.^[184] Allerdings blieb es unklar, wodurch diese entstehen und weshalb selbige in einigen Fällen für die Stickstoff-Physisorption zugänglich sind und in anderen Fällen nicht.

Eine Erklärung für die Porosität der Silica-Partikel findet sich im Reaktionsmechanismus der Stöber-Synthese. Trotz der langen Bekanntheit dieser Synthese sind die zugrundeliegenden Mechanismen immer noch in der Diskussion. Wesentliche Arbeiten in der jüngeren Vergangenheit sind im Abschnitt 2.1 vorgestellt.

Einigkeit besteht darin, dass sich bei der Synthese Primärpartikel zu größeren Partikeln zusammenlagern, wodurch die so erhaltenen Partikel eine poröse himbeerartige Struktur aufweisen. In einigen Fällen ist diese poröse Struktur offen und in anderen verschlossen. Li *et al.* konnte 2015 nachweisen, dass durch gezielte Nachbehandlung diese poröse Struktur geöffnet werden kann.^[185] Am effektivsten hierfür ist das Waschen mit Wasser. Das Verschließen der Poren soll im Wesentlichen durch kleine Silica-Fragmente und durch nicht hydrolysierte Ethoxygruppen verursacht werden.^[186] Jüngere thermoanalytische Untersuchungen bestätigten dieses.^[187] Daneben konnte durch Verwendung anderer Adsorptive wie z.B. Wasser und Kohlenstoffdioxid die sorbensabhängige Mikroporenzugänglichkeit gezeigt werden.^[188]

Um möglichst exakte und gut vergleichbare spezifische Oberflächen zu erhalten, wurden alle weiteren Materialien ausschließlich mit dem Messprogramm Q2 charakterisiert.

5.1.2.2 Literaturbeispiele der spezifische Oberfläche in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Beim Betrachten der Literatur in Bezug auf die Partikelgröße und die entsprechende spezifische Oberfläche fällt auf, dass für Partikel gleicher Größe massiv unterschiedliche Oberflächen bestimmt wurden (siehe Abb. 49). Auf Basis der Materialdichte ρ_{Partikel} und der Annahme einer idealen Kugel, kann aus dem Partikeldurchmesser d_{Partikel} eine theoretische spezifische Oberfläche $A_{\text{theoretisch}}$ berechnet werden. In dieser Arbeit wird für Silica-Nanopartikel aufgrund der unvollständigen Kondensation eine Materialdichte von $2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen. Diese theoretische spezifische Oberfläche wird zusätzlich in Abb. 49 als Orientierung dargestellt.

Es gilt:

$$A_{\text{theoretisch}} = \frac{6}{\rho_{\text{Partikel}} d_{\text{Partikel}}} \quad \text{Gleichung 42}$$

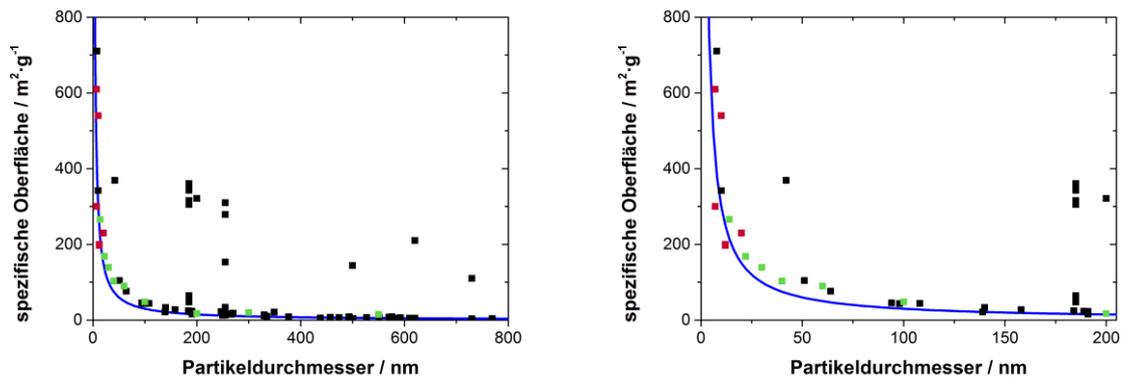


Abb. 49: Spezifische Oberfläche gegen den mittleren Partikeldurchmesser; ■ : Stöber-Synthese^[28,184–186,189–195], ■ : *Proceeded growth*^[178], ■ : Kommerzielle Materialien^[191,196–199] und – : Die theoretische Oberfläche für ideale Kugeln.

Die massiven Unterschiede zwischen gemessener und theoretischer spezifischer Oberfläche der mittels Synthese nach Stöber *et al.*^[20] synthetisierten Partikel, deuten, wie zuvor vorgestellt, auf eine innere Oberfläche der Partikel und somit auf eine Porosität selbiger, wohingegen die mittels *Proceeded-Growth*-Ansatz synthetisierten Partikel weitestgehend der theoretischen spezifischen Oberfläche entspricht und somit weitestgehend nicht porös sind. Dieses lässt sich durch den veränderten Syntheseweg erklären.

Bei dem *Proceeded-Growth*-Syntheseansatz werden bereits kondensierte kleine Silica-Nanopartikel unter dem Einsatz milder Basen in Wasser suspendiert und Tetraethylorthosilicat (TEOS) übergeschichtet. Dadurch wird die TEOS-Konzentration in der wässrigen Phase über einen längeren Zeitraum konstant gehalten und eine Übersättigung, welche zu einer Nukleation führen würde, vermieden. Dadurch kondensiert das hydrolysierte TEOS ausschließlich auf den bereits vorhandenen Partikeln. Somit bilden sich deutlich kompaktere und dichtere Silica-Partikel, die nur eine sehr geringe innere Oberfläche aufweisen (siehe Abb. 49).^[178] Im Vergleich zur Stöber-Synthese ist dieser Ansatz allerdings zeitaufwendiger und es werden geringere Ausbeuten pro Reaktionsvolumen erhalten.

5.1.2.3 Untersuchung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser

Die spezifische Oberfläche der auf Basis Kap. 5.1 erhaltenen Partikel wurde gegen den mittleren Partikeldurchmesser betrachtet. In Abb. 50 sind die jeweils bestimmten spezifischen Oberflächen gegen den mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser (d_{DLS}), sowie die theoretische spezifische Oberfläche ($A_{\text{theoretisch}}$) dargestellt (vgl. Kap. 5.1.2.2 und Abb. 49). Zusätzlich sind in Tab. 26 die Werte dargestellt.

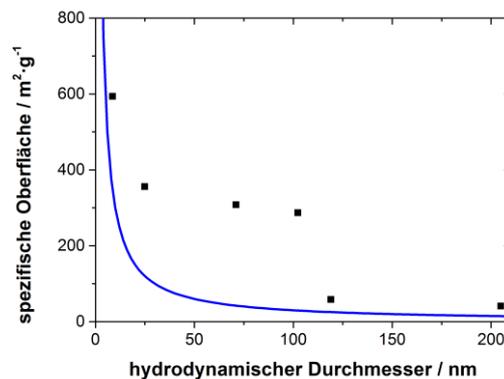


Abb. 50: Spezifische Oberfläche gegen hydrodynamischen Radius. ■ : Messpunkte; - : Theoretische spezifische Oberfläche.

Mit zunehmendem Partikeldurchmesser ist eine Abnahme der spezifischen Oberfläche festzustellen. Allerdings liegt diese für die beiden größten Partikelgruppen nahe der theoretischen spezifischen Oberfläche, während die anderen vier Partikelgrößen deutlich höhere spezifische Oberflächen aufweisen. Die drastische Abnahme der spezifischen Oberfläche für die beiden größten Partikelgruppen deutet auf einen veränderten Reaktionsmechanismus, welcher in Kap. 6.1.3 näher untersucht wird. Für die kleinste Partikelgruppe scheint optisch ebenfalls eine relative hohe Übereinstimmung der spezifischen Oberflächen vorzuliegen. Die Werte in Tab. 26 zeigen aber eine deutliche Differenz. Die optische Übereinstimmung resultiert somit aus der starken Änderung der theoretischen spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers in diesem Durchmesserbereich.

Tab. 26: Spezifische Oberfläche auf Basis der BET-Mehrpunkt-Auswertung sowie die theoretische spezifische Oberfläche in Abhängigkeit des hydrodynamischen Partikeldurchmessers.

Mittlerer hydrodynamischer Partikeldurchmesser / nm	Spezifische Oberfläche	
	Theoretisch / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	BET-Mehrpunkt- Auswertung/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
8.6	347	594
24.9	121	356
71.0	42.2	308
102.3	29.3	287
119.0	25.2	58.4
205.0	14.6	41.3

Weiterhin ist die spezifische Oberfläche von der Aufarbeitung der Synthesansätze abhängig. Neben den von Li *et al.*^[185,186] festgestellten Effekten der Aufarbeitung auf die Zugänglichkeit der inneren Oberfläche konnte ein weiterer einflussreicher Aufarbeitungsschritt festgestellt werden.

Die Silica-Partikel aus Ansätzen mit einer Ammoniak-Konzentration kleiner gleich 0.55 M wurden durch Verdunstung des Reaktionsmediums mittels Rotationsverdampfer von der Reaktionslösung getrennt und anschließend bei 60 °C getrocknet. Die Silica-Partikel aus Ansätzen mit höheren Ammoniak-Konzentrationen wurden mittels Zentrifugation vom Reaktionsmedium getrennt, dreimal gewaschen und anschließend ebenfalls bei 60 °C getrocknet. Die so erhaltenen Partikelagglomerate wurden anschließend entweder mittels Kugelmühle zerkleinert (vgl. Kap. 9.2.1). Alternativ wurde hierzu die Zerkleinerung mittels Mörser betrachtet. Um den Einfluss dieser unterschiedlichen Aufarbeitungsschritte auf die spezifische Oberfläche zu bestimmen, wurden exemplarisch an einem Ansatz mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 M beide Verfahren in den vier möglichen Kombinationen nebeneinander durchgeführt. Da dieser Ansatz im Folgenden wiederholt betrachtet wird, wird dieser zur einfacheren Zuordnung als Material 4 bezeichnet.

Die Ergebnisse der spezifischen Oberflächen sind in Tab. 27 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die spezifische Oberfläche der Partikel, welche mittels Rotationsverdampfers vom Reaktionsmedium getrennt wurden, deutlich geringer ist, als die der Partikel, welche durch Zentrifugation vom Reaktionsgemisch getrennt wurden. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass beim Verdunsten des Lösungsmittels restliche Kieselsäure auf der Partikeloberfläche kondensiert und dadurch die Poren verschlossen werden. Bei der Trennung mittels Zentrifugation bleibt diese dagegen in Lösung. Des Weiteren werden beim Waschen mit Wasser verbliebene Ethoxy-Gruppen hydrolysiert, welches zum einen die spezifische Oberfläche erhöht und zum anderen die Zugänglichkeit der Poren verbessert.

Die unterschiedlicheren Porenzugänglichkeiten werden insbesondere durch die Messzeiten der Stickstoff-Physisorption deutlich. Diese sind in Tab. 28 dargestellt. Hierbei fällt auf, dass die Messung bei den Partikeln, welche mittels Rotationsverdampfers vom Reaktionsmedium getrennt wurden, im Vergleich zu den Partikeln, welche durch Zentrifugation separiert wurden, ungefähr doppelt so lange dauerte.

Der Nachbehandlung mittels Kugelmühle oder Mörser scheint dagegen keinen signifikanten Einfluss auf die spezifische Oberfläche und die Stickstoff-Physisorptionsmesszeit zu haben.

Tab. 27: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Aufarbeitungsschritte. Horizontal: Die Trennverfahren vom Reaktionsmedium; Vertikal: Die Zerkleinerungsmethoden der Agglomerate.

	Mörser	Kugelmühle
Rotationsverdampfer	209 m ² ·g ⁻¹	237 m ² ·g ⁻¹
Zentrifugation	296 m ² ·g ⁻¹	287 m ² ·g ⁻¹

Tab. 28: Stickstoff-Physisorptionsmesszeit in Abhängigkeit der Aufarbeitungsschritte. Horizontal: Die Trennverfahren vom Reaktionsmedium; Vertikal: Die Zerkleinerungsmethoden der Agglomerate.

	Mörser / Minuten	Kugelmühle / Minuten
Rotationsverdampfer	1551	1829
Zentrifugation	923	861

Ebenfalls konnte festgestellt werden, dass durch die Zerkleinerung der Agglomerate mittels Kugelmühle die Schüttdichte der Partikel deutlich abnimmt, welches exemplarisch in Abb. 51 deutlich wird. Dieses wurde des Weiteren mittels REM-Aufnahmen näher untersucht. In Abb. 52 sind REM-Aufnahmen in unterschiedlichen Vergrößerungen der beiden Ansätze vorgestellt.

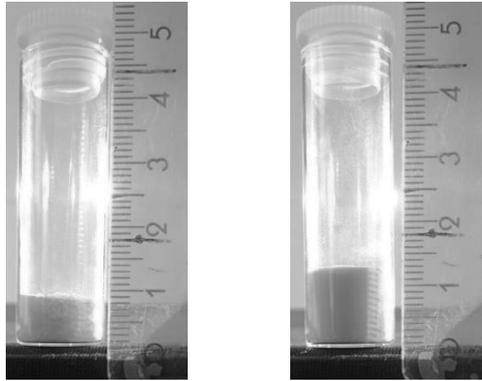


Abb. 51: Verdeutlichung der unterschiedlichen Schüttdichte durch die Zerkleinerung der Probe. Jeweils 1.00 g Probe des Ansatzes mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 M (Mat. 4). Links: Mittels Mörser zerkleinert. Rechts: Mittels Kugelmühle zerkleinert.

Deutlich auffällig ist, dass die Agglomerat-Größe durch die Zerkleinerung mittels Kugelmühle abnimmt. Mit den Annahmen, dass die Partikel als Agglomerat höher verdichtet sind als in einer losen Schüttung und die Agglomerat-Grenzflächen am stärksten die Schüttdichte beeinflussen, lässt sich die abnehmende Schüttdichte mit abnehmender der Agglomerat-Größe erklären. Allerdings scheinen die einzelnen Partikel durch die Behandlung mit der Kugelmühle stärker miteinander zu verkleben, sodass die Bildung von Partikel-Aggregaten vermutet werden kann. Die Beobachtung der schmalen Partikel-Agglomerat-Größenverteilung durch die Behandlung mittels Kugelmühle wurde auch vom Kooperationspartner festgestellt.^[120] Ursächlich sowohl für die abnehmende Agglomerat-Größe wie auch die Bildung von Partikel-Aggregaten bei der Zerkleinerung mittels Kugelmühle ist der höhere Energieeintrag dieser Methode.

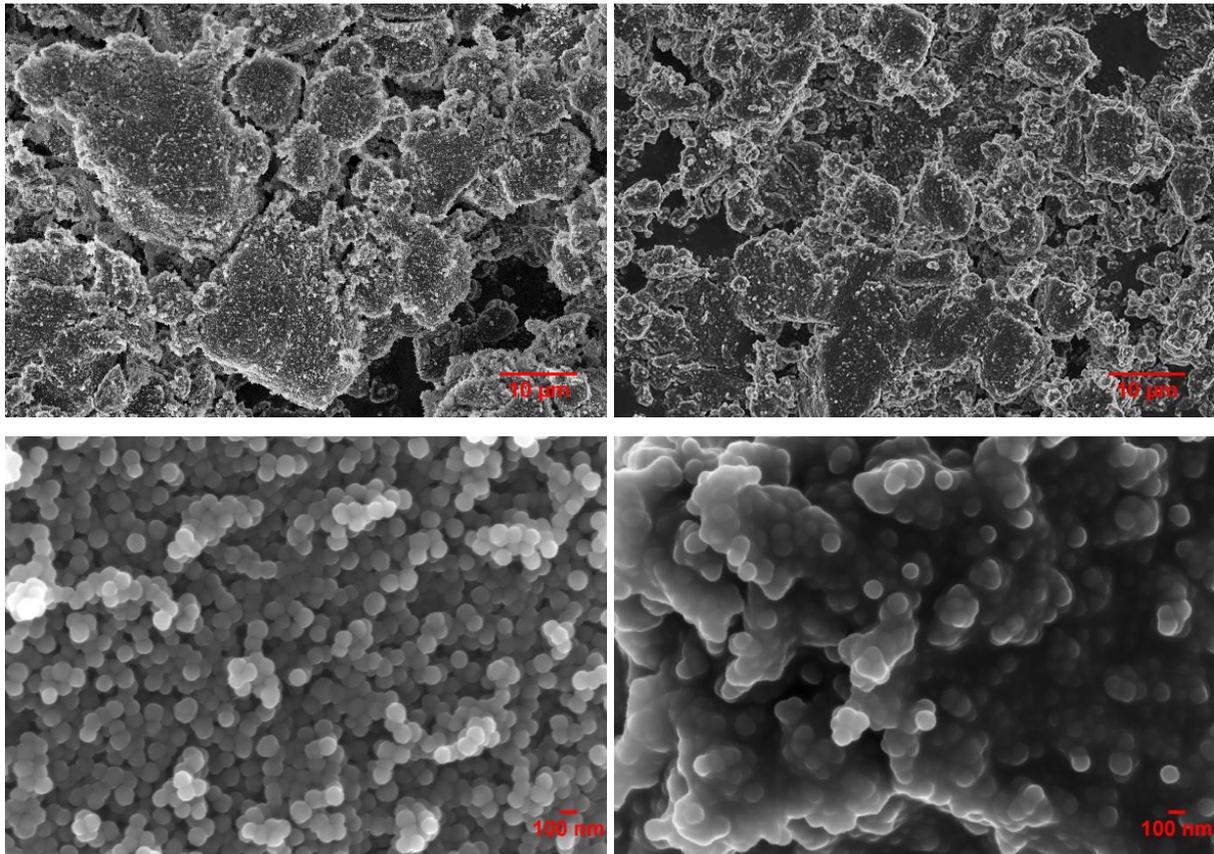


Abb. 52: REM-Aufnahmen der unterschiedlich nachbehandelten Proben (jeweils mit Kohlenstoff bedampft) des Ansatzes mit einer Ammoniak-Konzentration von 0,97 M (Mat. 4). Links: Mittels Mörser zerkleinert. Rechts: Mittels Kugelmühle zerkleinert.

Wie zum Anfang dieses Kapitels bereits vorgestellt, ist es in Abb. 50 auffällig, dass oberhalb eines hydrodynamischen Partikeldurchmessers von ca. 120 nm die innere Oberfläche der Partikel deutlich abnimmt. Durch die zuvor vorgestellten Einflüsse der Aufarbeitungsparameter auf die spezifische Oberfläche kann diese Abnahme der inneren Oberfläche nicht erklärt werden, weshalb die Ursache hierfür im Reaktionsverlauf zu suchen ist. Daher wurde der Reaktionsverlauf der Ansätze exemplarisch mit einer Ammoniak-Konzentration $0,55 \text{ mol L}^{-1}$, $0,97 \text{ mol L}^{-1}$ und $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ mittels DLS verfolgt.

5.1.3 Betrachtung des Reaktionsverlaufes mittels DLS

Die unterschiedlichen Reaktionsverläufe wurden für drei Systeme mittels DLS verfolgt. Hierfür wurden die Partikelsynthesen mit Ammoniak-Konzentrationen von 0.55 mol L^{-1} , 0.97 mol L^{-1} und 1.4 mol L^{-1} in einer Küvette innerhalb des DLS-Geräts unter statischen Bedingungen ohne Rühren durchgeführt und in regelmäßigen Abständen eine Messung durchgeführt. Hierbei konnte neben der Partikelgrößenverteilung auch die Veränderung der Streulichtintensität beobachtet werden, welche als Indiz für die Partikelkonzentration herangezogen werden kann. Zum Schutz des Detektors musste die eingestrahlte Lichtintensität mittels eines Dämpfers stufenweise reduziert werden. Dieses ist zum größten Teil bereits aus der mittleren Zählrate herausgerechnet, allerdings kommt es dennoch zu Sprüngen der mittleren Zählrate bei Veränderungen des Dämpfers. Eine Verringerung der eingesetzten Strahlintensität führt zu einem Versatz zu höheren Werten für die mittlere Zählrate. In Abb. 53 ist die mittlere Partikelgröße und die mittlere Zählrate gegen die Reaktionszeit für die drei Systeme über einen Reaktionszeitraum von 2500 Minuten dargestellt.

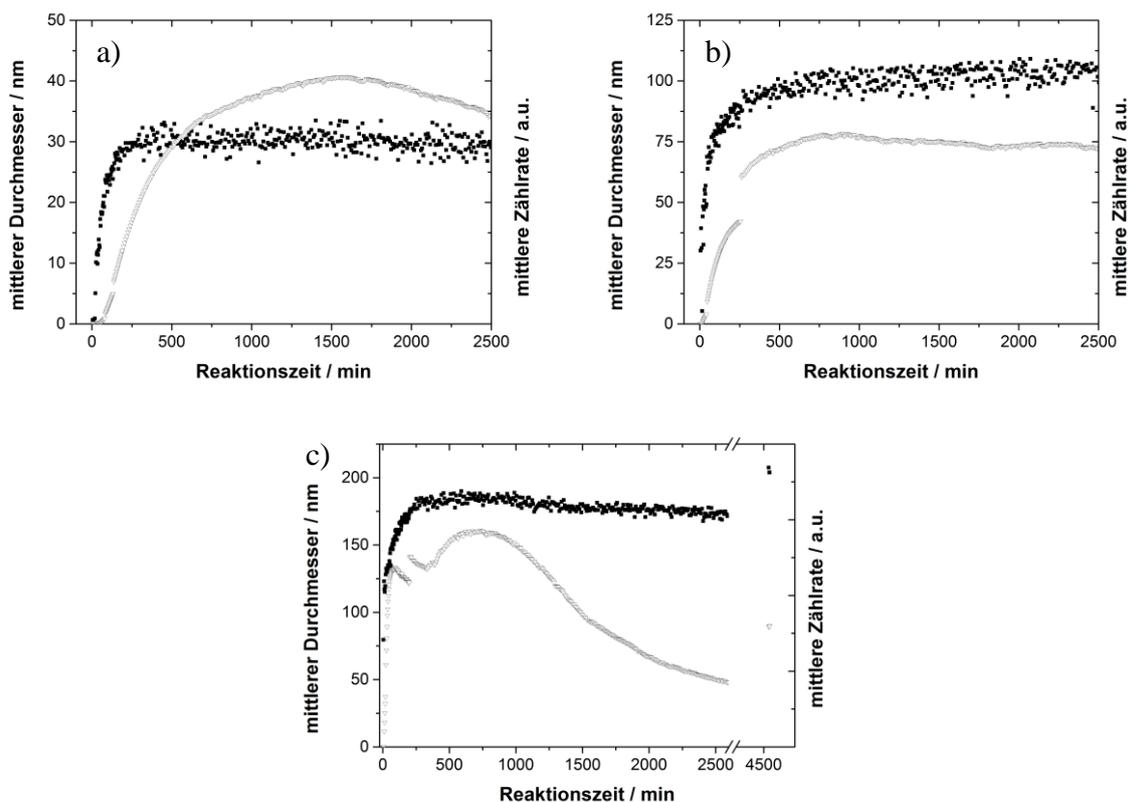


Abb. 53: Mittlerer Partikeldurchmesser (■) und mittlere Zählrate (▽) gegen die Reaktionszeit für die Systeme mit einer Ammoniak-Konzentration von a) 0.55 mol L^{-1} , b) 0.97 mol L^{-1} und c) 1.4 mol L^{-1} .

Zur näheren Betrachtung sind in Abb. 54 die ersten 800 Minuten der Reaktion vergrößert dargestellt. Es ist zu beobachten, dass bei der geringsten Ammoniak-Konzentration bereits nach ca. 300 Minuten die maximale Partikelgröße erreicht wird, während die mittlere Zählrate am Anfang nicht ganz so steil ansteigt wie bei den anderen beiden Systemen und nach ca. 1500 Minuten die maximale Streulichtintensität erreicht wird. Somit kann geschlussfolgert werden, dass über diesen Zeitraum Partikel entstehen, welche in sehr kurzer Zeit die Zielgröße erreichen, bzw. es liegen Primärpartikel vor, die nicht von der DLS erfasst werden, sondern erst bei einer Aggregation zu größeren Partikeln erfasst werden. Daneben ist zu beachten, dass die mittlere Zählrate mit dem zunehmenden Kondensationsgrad der entstandenen Partikel und der damit einhergehenden Zunahme der Dichte zunimmt.

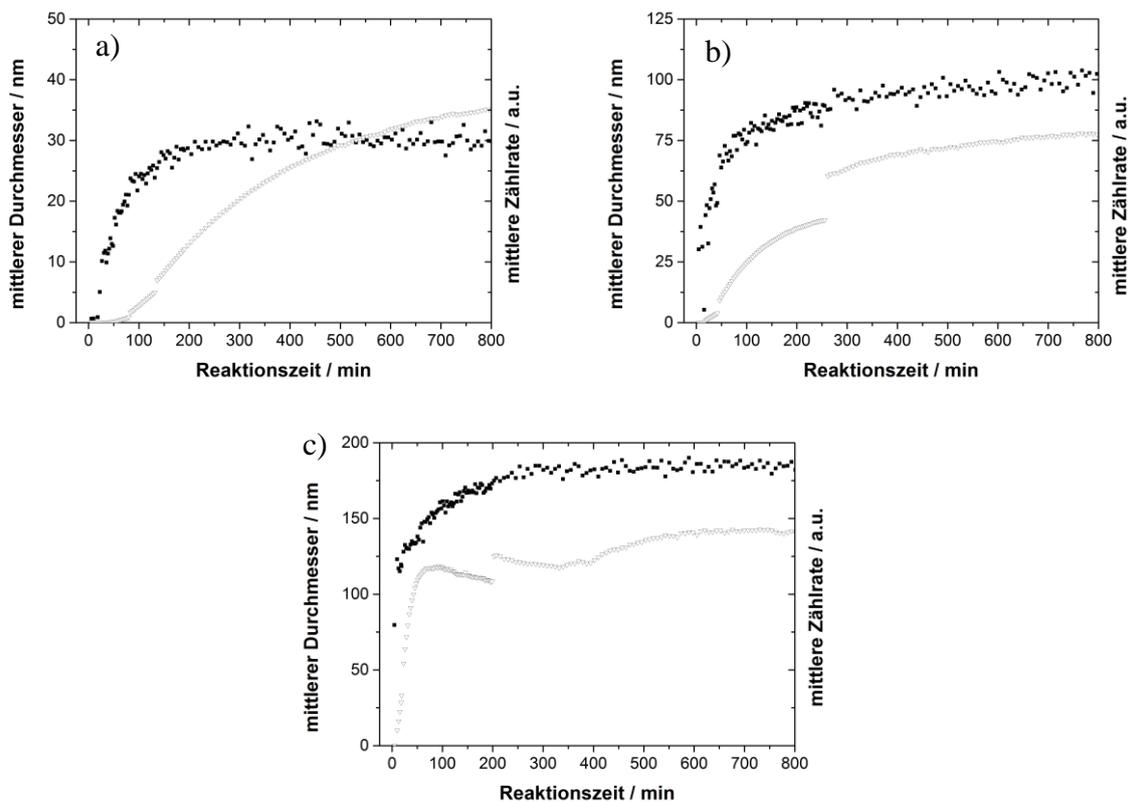


Abb. 54: Mittlerer Partikeldurchmesser (■) und mittlere Zählrate (▽) gegen die Reaktionszeit für die Systeme mit einer Ammoniak-Konzentration von a) 0.55 mol L^{-1} , b) 0.97 mol L^{-1} und c) 1.4 mol L^{-1} .

Bei dem System mit der mittleren Ammoniak-Konzentration wird der maximale Partikeldurchmesser erst nach ca. 1200 Minuten erreicht, wohingegen die maximale Streulichtintensität bereits nach 800 Minuten erreicht wird und somit danach keine neuen Partikel entstehen. Bei dem System mit der höchsten Ammoniak-Konzentration wird der maximale Partikeldurchmesser wiederum nach 300 Minuten erreicht. Der Verlauf der Streulichtintensität gegen die Reaktionszeit weist zwei Maxima auf. Zum einen bereits nach ca. 80 Minuten und zum anderen nach ca. 800 Minuten. Die Abnahme der mittleren Streulichtintensität während des Wachstums der Partikel deutet auf einen Umlagerungsprozess, in dem Sinne, dass sich bereits gebildete Partikel entweder auflösen oder sich zu größeren Aggregaten vereinigen, hin. Das mittlere Streulichtintensitätsmaximum bei ca. 800 Minuten kann über den zunehmenden Kondensationsgrad der entstandenen Partikel und der damit einhergehenden Zunahme der Dichte dieser erklärt werden. Im Folgenden war eine Sedimentation zu beobachten, welches sowohl zur Abnahme der mittleren Streulichtintensität als auch zur Verringerung des mittleren Partikeldurchmessers führt. Um den Einfluss der Sedimentation festzustellen, wurde zusätzlich nach 4500 Minuten Reaktionszeit eine Vergleichsprobe eines kontinuierlich gerührten Ansatzes gemessen. Hierbei wird ein höherer mittlerer Durchmesser als bei dem Ansatz unter statischen Bedingungen erhalten, zusätzlich ist auch die mittlere Zählrate höher. Der höhere mittlere Partikeldurchmesser deutet auf einen lang anhaltenden Wachstumsprozess. Daneben ist aufgrund der größeren Partikel von einer stärkeren Sedimentation auszugehen, sodass größere Partikel nicht mehr mittels DLS erfasst werden. Der Verlauf des Partikeldurchmessers in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ähnelt in allen drei Systemen einer Sättigungskurve, die sich asymptotisch einem Wert von etwa 30, 110, 180 bzw. 200 nm annähert, wohingegen die Streulichtintensität nach einem maximalen Wert wieder abnimmt.

In Abb. 55 sind die DLS-Partikeldurchmesserverteilungen zu ausgewählten Reaktionszeiten für die beiden Systeme dargestellt. Für das System mit der geringsten Ammoniak-Konzentration konnte bereits nach 10 und 15 Minuten Reaktionszeit eine Größenverteilung, die auf Primärpartikel hindeutet, detektiert werden. Allerdings ist die Streulichtintensität für eine repräsentative Messung zu gering, weshalb diese nur in gestrichelter Form dargestellt sind. Nach einer Reaktionszeit von ca. 20 Minuten konnten erstmals repräsentativ Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 5 nm detektiert werden.

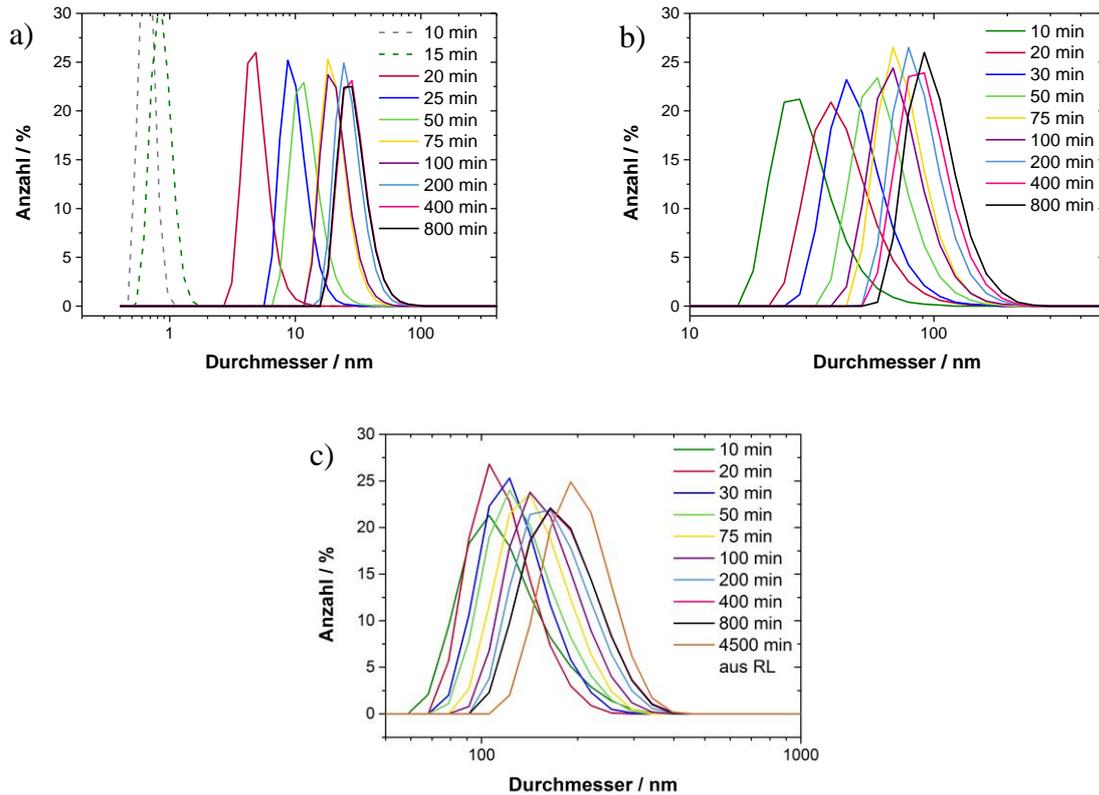


Abb. 55: DLS-Partikeldurchmesserverteilungen zu ausgewählten Reaktionszeiten für die Systeme mit einer Ammoniak-Konzentration von a) 0.55 mol L⁻¹, b) 0.97 mol L⁻¹ und c) 1.4 mol L⁻¹.

Mit zunehmender Reaktionszeit verschiebt sich die Größenverteilung zu höheren Durchmessern, allerdings wird die Verteilung auch breiter und das Verteilungsmaximum nimmt ab, welches auf eine Größenverteilungs-Defokussierung hinweist. Bei dem System mit der mittleren Ammoniak-Konzentration hingegen konnten keine Indizien für Primärpartikel detektiert werden und bereits nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten konnten erste Größenverteilungen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 30 nm detektiert werden. Mit voranschreitender Reaktionszeit verschieben sich die Größenverteilungen ebenfalls zu höheren Durchmessern, allerdings nimmt das Verteilungsmaximum an Intensität zu, welches auf eine Größenverteilungs-Fokussierung deutet.

Bei dem System mit der höchsten Ammoniak-Konzentration konnten ebenfalls keine Indizien für Primärpartikel detektiert werden und bereits nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten konnten erste Größenverteilungen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 100 nm detektiert werden. Mit voranschreitender Reaktionszeit verschieben sich die Größenverteilungen ebenfalls zu höheren Durchmessern, allerdings nimmt das Verteilungsmaximum an Intensität ab, welches wiederum auf eine Größenverteilungs-Defokussierung deutet. Allerdings ist bei diesem System eine Sedimentation zu beobachten, weshalb eine Probe eines kontinuierlich

gerührten Ansatzes nach einer Reaktionszeit von 4500 Minuten zum Vergleich gemessen wurde. Auch bei diesem ist eine Größenverteilungs-Defokussierung im Vergleich zu den Messungen nach 20 und 30 Minuten Reaktionszeit festzustellen. Im Vergleich zu der Größenverteilung nach 800 Minuten Reaktionszeit wird bei dem kontinuierlich gerührten Ansatz eine schmalere Verteilung mit einem ca. 30 nm größeren mittleren Partikeldurchmessern erhalten. Ein zusammenfassendes Fazit zu den vorgestellten Beobachtungen folgt zum Abschluss des Kapitels.

Beim Betrachten des PDI gegenüber der Reaktionszeit (Abb. 56) fällt selbiger Trend bezüglich der Größenfokussierung bzw. -Defokussierung auf. Dieses deutet auf unterschiedliche Wachstumsprozesse hin. Die Messwerte des PDI gegenüber der Reaktionszeit für das System mit einer Ammoniak-Konzentration von 1.4 mol L^{-1} streuen sehr stark, welches sich durch die Sedimentation großer Partikel erklären lässt.

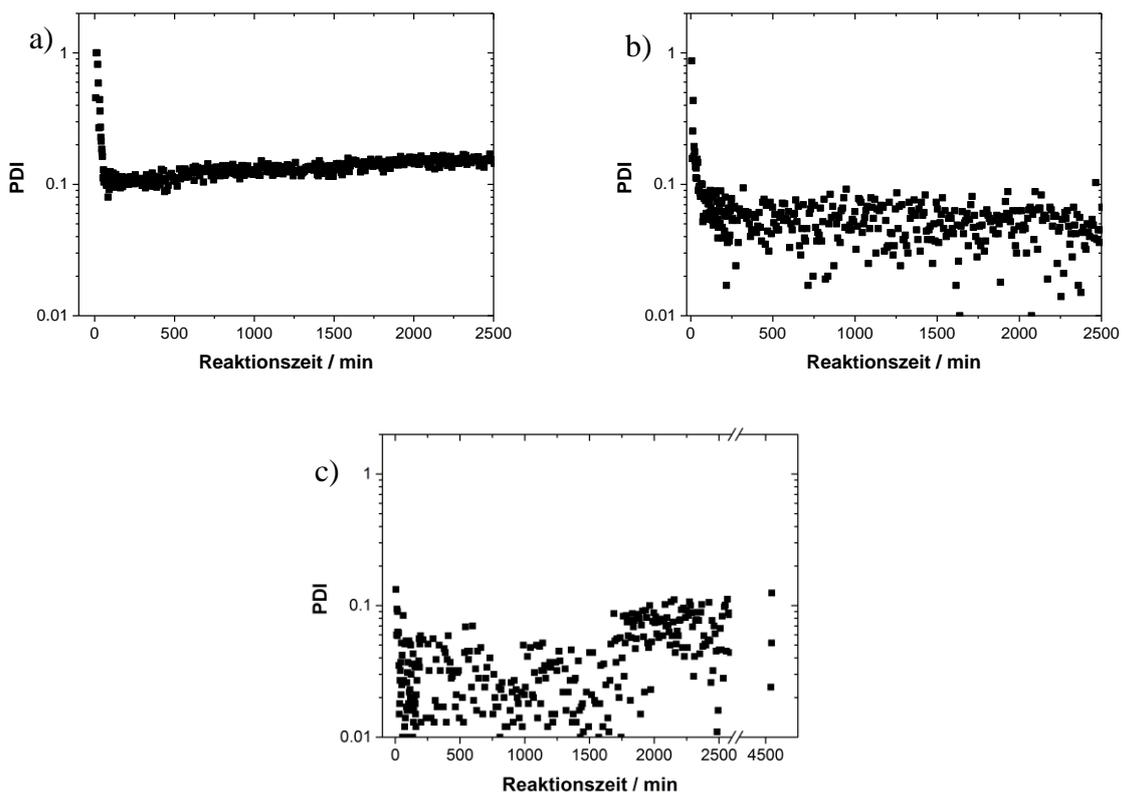


Abb. 56: PDI in Abhängigkeit der Reaktionszeit für die Systeme mit einer Ammoniak-Konzentration von a) 0.55 mol L^{-1} , b) 0.97 mol L^{-1} und c) 1.4 mol L^{-1} .

Um gezielt die Wachstumsprozesse zu beobachten, wurde die Partikelgrößenverteilung jeweils zum Zeitpunkt der höchsten mittleren Zählrate mit der Verteilung nach einer Reaktionszeit von 2500 Minuten verglichen (Abb. 57). Bei dem System mit einer Ammoniak-Konzentration von 1.4 mol L^{-1} ist zusätzlich die Vergleichsprobe des kontinuierlich gerührten Ansatzes nach einer Reaktionszeit von 4500 Minuten dargestellt, da bei diesem Ansatz unter statischen Bedingungen ein.

Der mittlere Partikeldurchmesser ist bei den Ansätzen mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.55 mol L^{-1} und 0.97 mol L^{-1} annähernd konstant und befindet sich im Bereich der Messwertstreuung (vgl. Abb. 53). Für das System mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.55 mol L^{-1} nimmt der Anteil kleinerer Partikel zu, während der Anteil größerer Partikel abnimmt. Bei dem System mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 mol L^{-1} ist der Trend genau andersherum. Fraglich ist, ob diese Verteilungsveränderungen durch restliches gelöstes TEOS bzw. Orthokieselsäure entstehen oder ob bereits gebildete Partikel wieder gelöst werden und erneut kondensieren. Somit bei dem System mit geringerer Ammoniak-Konzentration neue eher kleinere Partikel entstehen und bei dem System mit der höheren Ammoniak-Konzentration vorhandene Partikel wachsen oder ob dieses durch Umlagerungsreaktionen bzw. dem Auflösen bereits gebildeter Partikel verursacht wird. Da es sich bei der Silica-Bildung um eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Hydrolyse und Kondensation handelt, werden vermutlich beide Prozesse vorliegen.

Bei der Betrachtung des Systems mit einer Ammoniak-Konzentration von 1.4 mol L^{-1} ist ein ähnlicher Trend wie bei der geringsten Ammoniak-Konzentration zu beobachten. (Anteil kleinerer Partikel nimmt zu). Allerdings liegt bei diesem System die Ursache dafür in der Sedimentation der größeren Partikel. Daher ist der Vergleich zwischen 800 Minuten Reaktionszeit und der Vergleichsprobe eines kontinuierlich gerührten Ansatzes nach einer Reaktionszeit von 4500 Minuten durchzuführen. Hierbei fällt auf, dass sich die Größenverteilung insgesamt deutlich zu höheren Partikeldurchmessern verschiebt, gleichzeitig aber auch der Anteil von Partikeln, welche kleiner als der mittleren Partikeldurchmesser des Ansatzes unter statischen Bedingungen sind, abnimmt. Insgesamt ist die Verteilung etwas breiter als bei der mittleren Ammoniak-Konzentration. Wesentliche Ursache hierfür ist vermutlich, dass die Partikel nicht mehr elektrostatisch in der Reaktionslösung stabilisiert sind und sedimentieren, wodurch es zu Inhomogenität kommt.

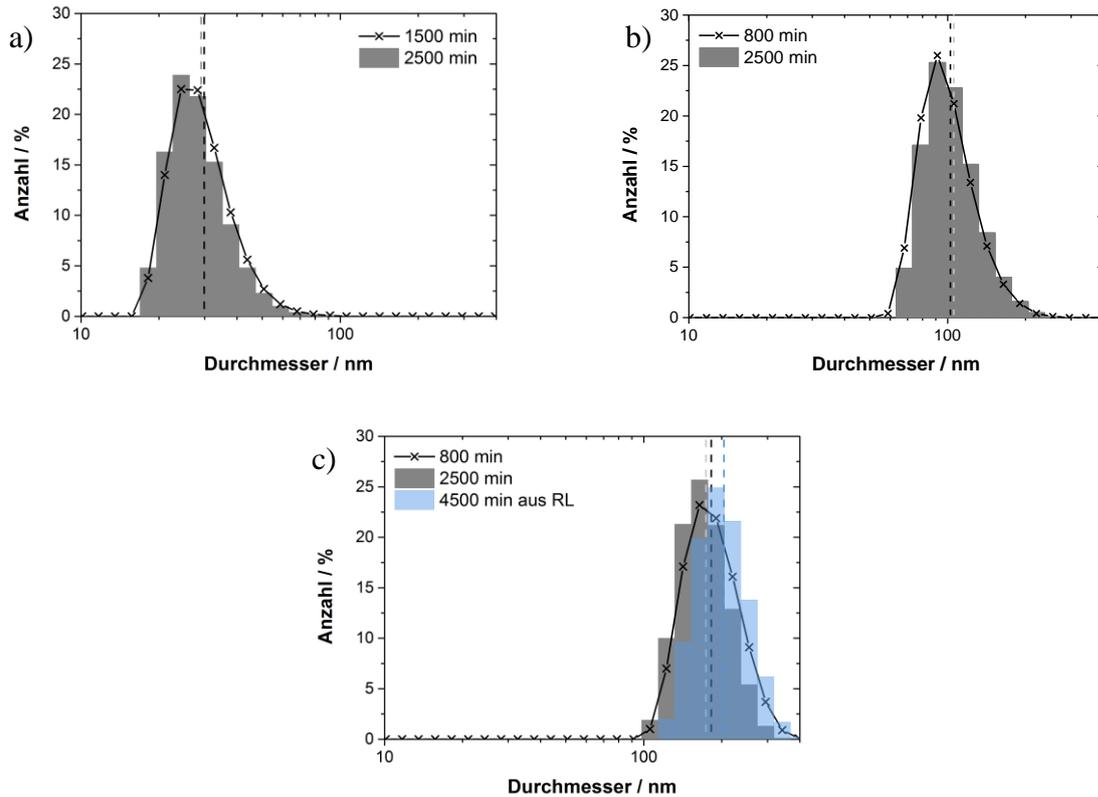


Abb. 57: DLS-Partikeldurchmesserverteilungen für verschiedene Reaktionszeiten für die Systeme mit einer Ammoniak-Konzentration von a) 0.55 mol L⁻¹, b) 0.97 mol L⁻¹ und c) 1.4 mol L⁻¹. Als senkrechte gestrichelte Linie ist jeweils in der Farbe der Verteilung der mittlere Partikeldurchmesser nach Anzahl gekennzeichnet. In Abb. c) ist aufgrund der Sedimentation des Ansatzes unter statischen Bedingungen zum Vergleich in blau die Partikelgrößenverteilung eines kontinuierlich gerührten Ansatzes dargestellt.

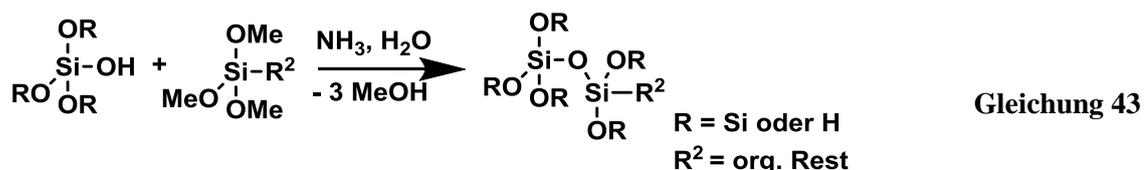
Diese unterschiedlichen Wachstumsmechanismen erklären sowohl den Verlauf des Polydispersitätsindex in Abhängigkeit von der Ammoniak-Konzentration (Abb. 37), die drastische Abnahme der spezifischen Oberfläche ab einer Partikelgröße von 120 nm (Abb. 50) sowie die in Abhängigkeit von der Ammoniak-Konzentration unterschiedliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung mit der Reaktionszeit (Abb. 55). Die Partikelsynthese mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 mol L⁻¹ stellt aufgrund der Fokussierung der Größenverteilung zu einem kleinen PDI ein Optimum der Kombination der unterschiedlichen Wachstumsprozesse dar. Sofern andere monodisperse Partikelgrößen gesucht werden, sollte daher versucht werden, über die anderen Syntheseparameter (TEOS-, Wasser-Konzentration und Temperatur) die Größe zu beeinflussen, um das Optimum der Kombination aus den unterschiedlichen Wachstumsprozessen auf andere Partikelgrößen zu übertragen.

5.2 Oberflächenfunktionalisierung von Silica-Nanopartikeln

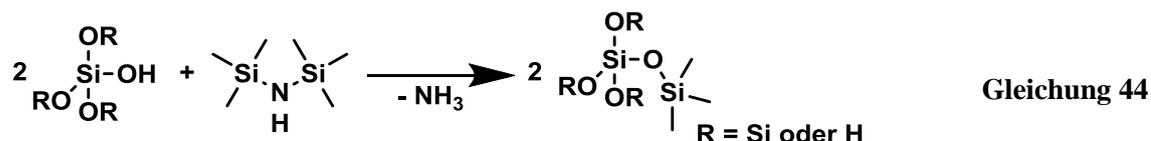
Für die Anwendung der Silica-Partikel als Füllstoff in Elektrolyten ist es von Interesse, die Oberflächenchemie der Partikel zu variieren. Hierfür wurde die Oberfläche von Partikeln, welche mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 mol L^{-1} hergestellt wurden (Mat. 4), mit unterschiedlichen organischen Gruppen modifiziert und anschließend mittels Kugelmühle zerkleinert (vgl. Kap. 5.1.2.3). Zusätzlich wurden zum Vergleich in den Kap. 5.3 und 5.4 das nicht funktionalisierte Mat. 4 als gemörserte (Mat. 4M) und als mittels Kugelmühle gemahlene (Mat. 4K) Probe sowie zwei kommerzielle Silica-Materialien (Mat. 3 und Mat. 5) verwendet, weshalb deren Struktur und spezifische Oberfläche in diesem Abschnitt ebenfalls vorgestellt werden.

5.2.1 Synthese

Zur Oberflächenmodifikation des Mat. 4 wurde auf den zuvor hergestellten in der Reaktionslösung dispergierten Silica-Partikeln mittels *Proceeded Growth*-Verfahren Trimethoxysilane mit unterschiedlichen organischen Gruppen kondensiert. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Synthese von Marini *et al.* sowie Lee *et al.*^[200,201] Die zugrundeliegende Reaktionsgleichung ist in Gleichung 43 dargestellt.



Zusätzlich wurden auch Silica-Partikel (Mat. 4) in der Reaktionslösung mit Hexamethyldisilazan (HMDS) umgesetzt, um eine stark hydrophobe Oberfläche zu erhalten (s. Gleichung 44).



In Tab. 29 ist ein Überblick aller Funktionalisierungsreagenzien sowie deren Abkürzung vorgestellt. Die oberflächenmodifizierten Partikel wurden mittels REM, Stickstoff-Physisorption, simultaner Thermoanalyse (Thermogravimetrie (TG) mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Massenspektrometrie (MS)) und pH-abhängiger Zetapotential-Titration charakterisiert. Hiermit konnte überprüft werden, ob die Partikel weiterhin monodispers sind und die Oberflächenbeschichtung vollständig durchgeführt wurde. Außerdem konnte mittels Thermogravimetrie die Oberflächenbelegungsichte ermittelt werden.

Tab. 29: Übersicht der Oberflächenmodifikationen und Abkürzungen.

Abkürzung	Oberflächenmodifikation
Me	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array}$
Me3	$\begin{array}{c} \\ \text{RO-Si-} \\ \end{array}$
NH2	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---NH}_2$
Im	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \text{Imidazole}$
MeIm	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \text{N}^+\text{Me} \text{Imidazole} \text{Cl}^-$
MePy	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \text{N}^+\text{Me} \text{Pyridine} \text{Cl}^-$
SH	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SH}$
SOLi	$\begin{array}{c} \text{RO} \\ \\ \text{RO-Si-} \\ \\ \text{RO} \end{array} \text{---} \text{CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---SO}_3^- \text{Li}^+$

R = Si oder H

5.2.2 Untersuchung mittels REM

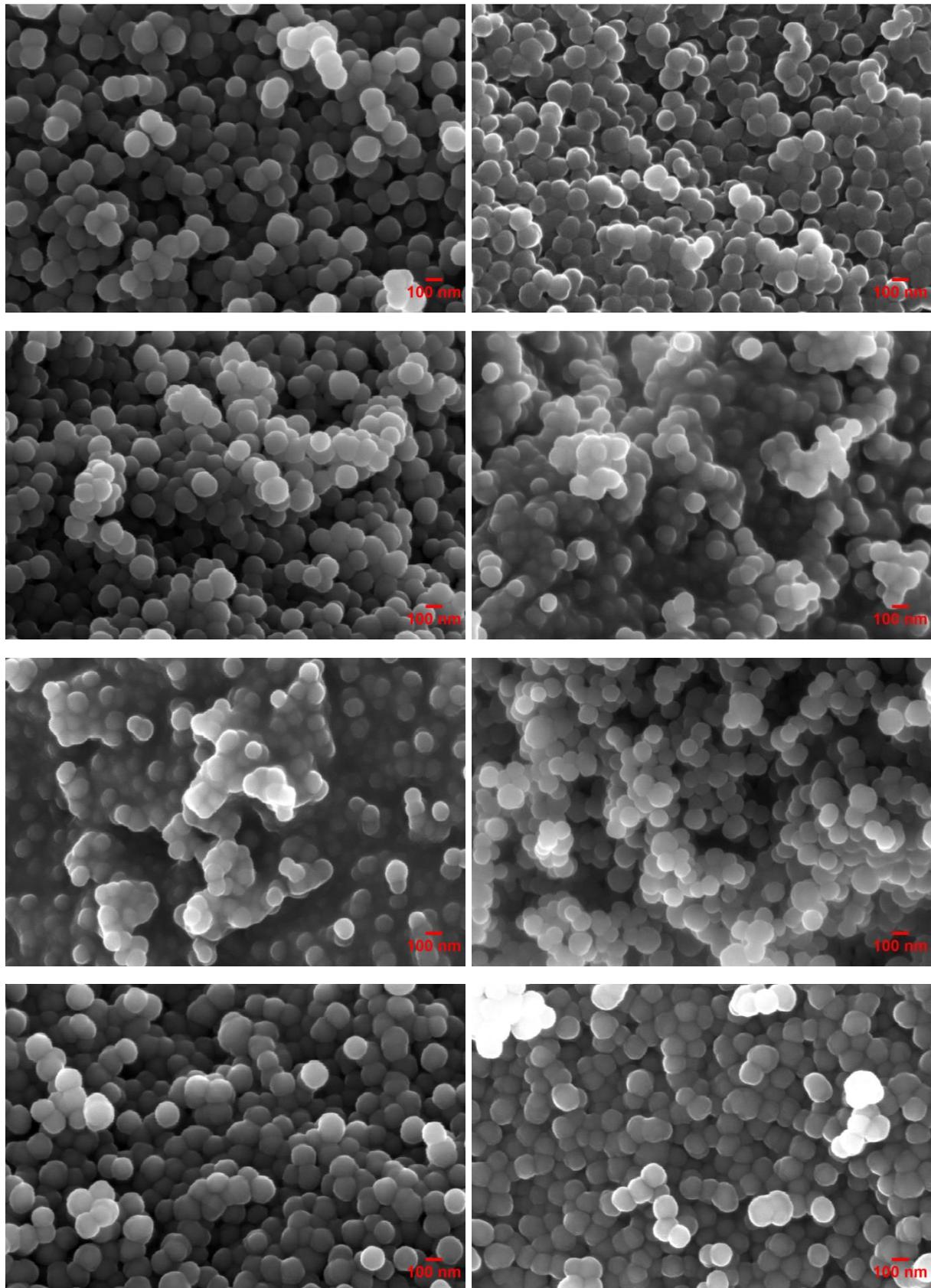


Abb. 58: REM-Aufnahme des mit Kohlenstoff bedampften oberflächenfunktionalisierten Mat. 4. Von links nach rechts und oben nach unten: Me, Me₃, NH₂, Im, MeIm, MePy, SH und SOLi.

In Abb. 58 sind REM-Aufnahmen der unterschiedlich funktionalisierten Proben dargestellt. Hierbei handelt es sich, bis auf bei den Funktionalisierungen Im und MeIm, um gemörserte Proben. Festzustellen ist, dass die Partikelgröße bei allen Proben ungefähr dem Ausgangsmaterial (Mat. 4K) entspricht (vgl. Abb. 52). Die Probe Me3 erscheint auf den REM-Aufnahmen glatter als die anderen Proben. Dieses lässt sich durch die stark hydrophobe Oberfläche erklären, welche stärker mit dem Kohlenstoff beim Bedampfen der Proben in Wechselwirkung tritt. Die Probe MeIm und zum Teil auch die Probe Im wirken stärker verklebt. Dieses kann durch die Nachbehandlung mittels Kugelmühle erklärt werden (vgl. Kap. 5.1.2.3). Insgesamt zeigen die REM-Aufnahmen, dass die organisch funktionalisierten Silica-Partikel deutlich weniger Aufladungseffekte aufweisen als die reinen Silica-Partikel (vgl. Abb. 52). Dieses lässt sich durch bessere Benetzungseigenschaften der organischen Funktion mittels Kohlenstofffilm erklären.

5.2.3 Bestimmung der spezifischen Oberfläche

In Tab. 30 sind die mittels Stickstoff-Physisorption bestimmten spezifischen Oberflächen in Abhängigkeit der Funktionalisierung, nach zunehmender Größe sortiert, dargestellt.

Tab. 30: Spezifische Oberfläche in Abhängigkeit der Oberflächenfunktionalisierung. Ausgangsreaktionslösung ist der Ansatz für Silica-Nanopartikel mit einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 mol L^{-1} (Mat. 4).

Oberflächenmodifizierung	Spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
SOLi	36.2
MeIm	45.7
Im	54.2
SH	61.6
NH2	74.2
MePy	125
Me3	304
Me	317

Es ist zu beobachten, dass bei dem mit Methyl-Gruppen funktionalisierten Partikel deutlich größere spezifische Oberflächen erhalten werden, als bei den mit größeren organischen Gruppen funktionalisierten Partikeln. Die erhaltenen spezifischen Oberflächen liegen sogar über denen der nicht modifizierten Partikel ($287 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Eine Erklärung hierfür ist die deutlich geringere Größe dieser Funktionalisierungen, sodass die Partikelporosität weiterhin zugänglich ist, während diese wahrscheinlich durch die größeren Funktionalisierungsmoleküle verschlossen wird.

Die Zunahme gegenüber den nicht modifizierten Partikeln lässt sich durch zunehmende Oberflächen-Rauigkeit erklären.

Ein Literaturvergleich ist hierbei nicht möglich, da zum einen die meisten Arbeiten auf mesoporösen Materialien basieren und zum anderen bei denen, die Silica-Nanopartikel verwenden, nicht auf die besonderen Anforderungen hinsichtlich der Stickstoff-Physisorptions-Messung (Gleichgewichtskriterien) geachtet wurde (vgl. Kap. 5.1.2.1).

Zusätzlich sind in Tab. 31 zum Vergleich die spezifischen Oberflächen der reinen Silica-Materialien dargestellt. Mat. 3 und Mat. 4 wurde bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben (vgl. Kap. 5.1.2.1 und Kap. 5.1.2.3), weshalb hier nur kurz auf das Mat. 5 eingegangen wird. Dieses ist ähnlich wie Mat. 3 mittels Flammpyrolyse hergestellt worden. Allerdings sind die Partikel sphärisch und weisen laut Hersteller einen Partikeldurchmesser 20 bis 60 nm auf. Abb. 59 zeigt ein exemplarisches REM-Bild des Materials 5.

Tab. 31: Spezifische Oberfläche der nicht modifizierten Silica-Materialien.

Material	Spezifische Oberfläche / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
5	156
4K	287
4M	296
3	589

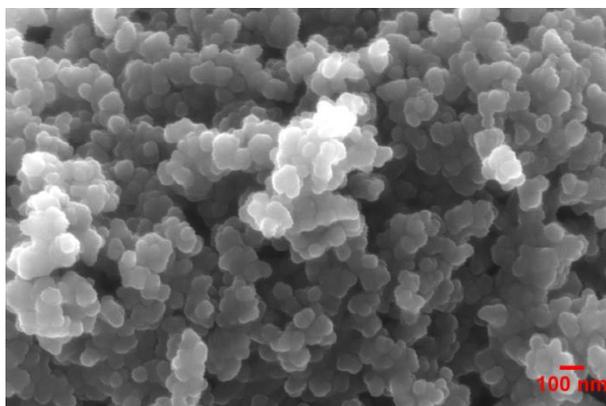


Abb. 59: REM-Aufnahme des mit Kohlenstoff bedampften Mat. 5.

5.2.4 Thermische Analyse der Funktionalisierung

5.2.4.1 Temperaturabhängigkeit der Signale

Alle funktionalisierten Partikel wurden mittels simultaner Thermoanalyse untersucht. Hierfür wurde eine Thermogravimetrie (TG) mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Massenspektrometrie (MS) der Verbrennungsprodukte durchgeführt. Um genauere Aussagen über die Verbrennungsprodukte machen zu können, wurden ausgewählte Ionenströme erfasst. Die jeweilige Zuordnung ist in Tab. 32 dargestellt. Im Folgenden wird jeweils der temperaturabhängige Verlauf der TG und DTA sowie der ausgewählten repräsentativen Ionenströme vorgestellt und diskutiert.

Tab. 32: Zuordnung wesentlicher Fragmente und Molekülquellen (neben der Funktionalisierung) ausgewählter Ionenströme.

Ionenstrom (m/z)	Wesentliche zugeordnete Fragmente	Typische Quellen neben der Funktionalisierung
15	CH_3^+	Methoxygruppen des Silans, sowie physisorbiertes Ethanol
18	$\text{H}_2\text{O}^+, \text{NH}_4^+$	Physisorbiertes Wasser, sowie die Kondensation von Silanolgruppen
28	CO^+	
30	$\text{CH}_2\text{O}^+, \text{NO}^+$	Methoxygruppen des Silans, sowie physisorbiertes Ethanol
44	CO_2^+	
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+, \text{CHO}_2^+$	Physisorbiertes Ethanol und Ethoxygruppen des TEOS
46	$\text{NO}_2^+, \text{C}_2\text{H}_6\text{O}^+$	Physisorbiertes Ethanol
48	SO^+	
64	SO_2^+	

Bei allen Funktionalisierungen ist im Temperaturbereich bis 200 °C neben einem Massenverlust ein endothermes Signal im Verlauf der DTA sowie Peaks in den Ionenströmen m/z 18, 30, 45 und 46 festzustellen. Dieses deutet auf die Anwesenheit von physisorbiertem Wasser und Ethanol. Der Massenverlust im Bereich von 600 – 900 °C verläuft parallel mit einem schwachen Signal des Ionenstroms m/z 18. Dieses deutet auf die Abspaltung von Wasser, welches durch die Kondensation restlicher Silanolgruppen abläuft. Dieses Verhalten entspricht dem von *Zhuravlev* beschriebenen Verhalten von Silica.^[202]

Der Signalverlauf in den Temperaturstufen 200 – 600 °C ist repräsentativ für die organische Funktionalisierung und wird im Folgenden jeweils näher betrachtet.

Die Ergebnisse der Funktionalisierungen Me und Me3 ähneln sich sehr, weshalb diese zusammen diskutiert werden. In der Temperaturstufe 200 bis 600 °C ist bei Me ein Massenverlust von 5.7 % und bei Me3 von 6.4 % festzustellen (Abb. 60 und Tab. 33). Die DTA zeigt eine exotherme Reaktion an. In den Ionenströmen ist zeitgleich ein Peak zu detektieren. Im Detail ist bei ca. 300 °C ein intensiver Peak, der im Folgenden bis 600 °C langsam abklingt. Bei der Probe Me3 sind die Signale intensiver als bei der Probe Me. Dieses kann erklärt werden durch die höhere Methylgruppen-Anzahl pro Funktionalisierungsmolekül bei Me3, welches außerdem auch dazu führt, dass mehr Methylgruppen die gleiche Umgebung haben. Der im Vergleich zu Me deutlich andere Verlauf des Ionenstroms m/z 30 bei der Funktionalisierung Me3 deutet auf das Vorhandensein von Stickstoff-Spezies (vermutlich aus dem HMDS), welches zusätzlich durch den Verlauf des Ionenstroms m/z 18 unterstützt wird. Im Fall der Me-Funktionalisierung wird dagegen der Ionenstrom m/z 30 primär durch nicht hydrolysierte Methoxygruppen des Silans verursacht. Vergleichbare Messungen, allerdings unter Stickstoff-Atmosphäre, zeigen ein ähnliches temperaturabhängiges Verhalten für unporöse Silica-Nanopartikel^[203] sowie für mikroporöse Silica-Partikel^[204].

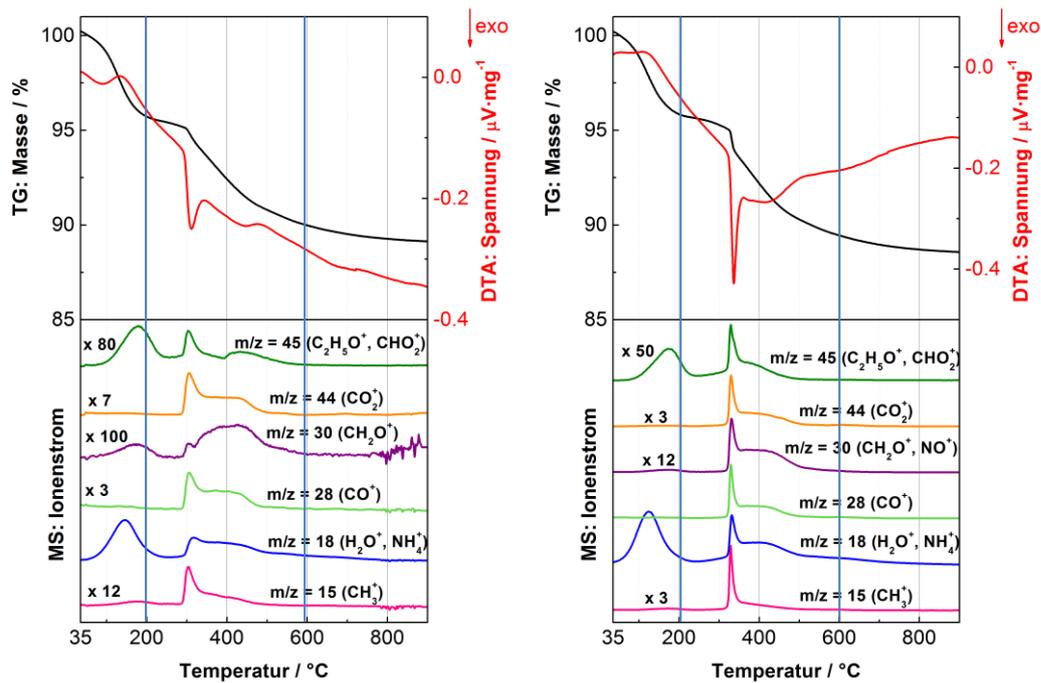


Abb. 60: Ergebnisse der Thermoanalyse mit (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, Unten: Ionenströme) der unterschiedliche funktionalisierten Silica-Partikel bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Links: Me und rechts: Me3.

Tab. 33: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperaturbereich / °C	Me Δm / %	Me3 Δm / %
RT – 200	4.3	4.1
200 – 600	5.7	6.4
600 – 900	0.9	0.9
Restmasse bei 900 °C	89.1	88.6

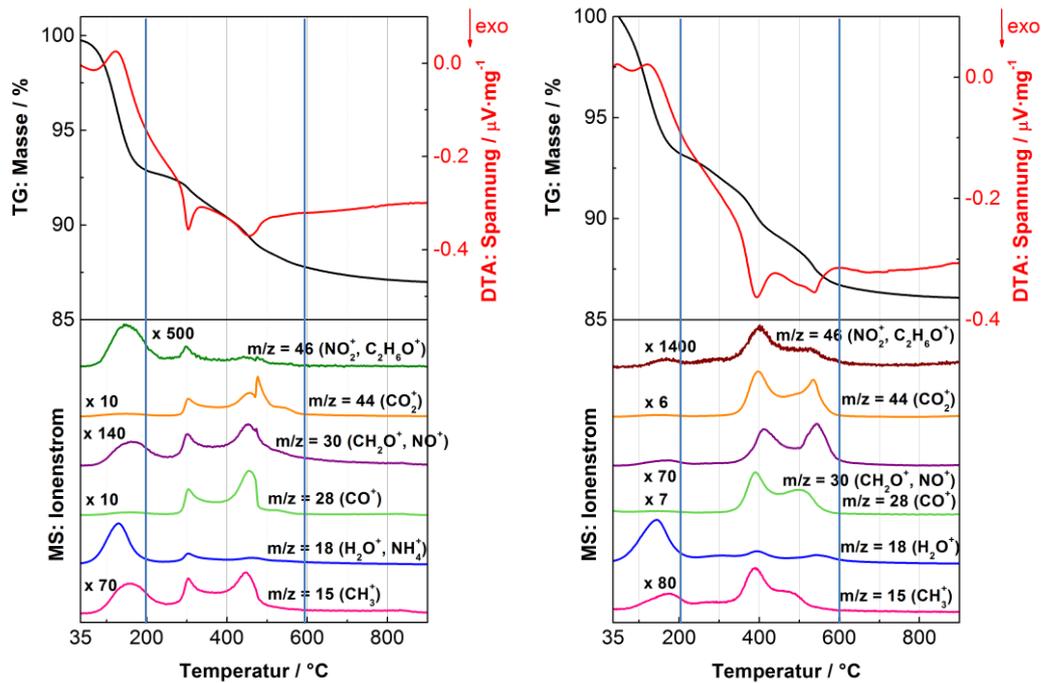


Abb. 61: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, Unten: Ionenströme) der unterschiedliche funktionalisierten Silica-Partikel bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Links: NH2 und rechts: Im.

Tab. 34: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperaturbereich / °C	NH2 Δm / %	Im Δm / %
RT – 200	7.1	6.7
200 – 600	5.1	6.5
600 – 900	0.8	0.6
Restmasse bei 900 °C	87.0	86.1

Für die Funktionalisierung NH₂ ist zwischen 200 bis 600 °C ein zweistufiger Massenverlust von insgesamt 5.1 % zu detektieren (Abb. 61 und Tab. 34 jeweils links). Allerdings sind die Massenverluststufen in der Thermogravimetrie nicht voneinander zu trennen. In den Ionenströmen sind dagegen deutlich zwei Peaks bei ca. 300 und 450 °C festzustellen. Insbesondere das größere Maximum in den Ionenströmen m/z 18 und 46 deutet daraufhin, dass erst die Stickstofffunktion thermisch abgespalten wird und erst im Folgenden der aliphatische Rest thermisch zersetzt wird. Wie auch bei den Funktionalisierungen Me und Me₃ weisen die Ionenströme ein auslaufendes Signal zu höheren Temperaturen auf. Dieses deutet daraufhin, dass die thermische Zersetzung der Funktionalisierung über einen breiten Temperaturbereich stattfindet, welches auf unterschiedliche Zugänglichkeiten der Organischen Gruppen deutet. Wie es z.B. der Fall wäre bei Funktionalisierungen auf der äußeren Oberfläche gegenüber Funktionalisierungen in schwer zugänglichen Poren (siehe Abschnitt 5.1.2.2).

Bei der Funktionalisierung Im ist im Temperaturbereich von 200 bis 600 °C ein Massenverlust von 6.5 % festzustellen (Abb. 61 und Tab. 34 jeweils rechts). Dieses scheint in zwei Stufen abzulaufen, welche nicht voneinander getrennt werden können, wobei die erste Stufe bei ca. 300 °C anfängt. Der Verlauf der DTA weist ebenfalls zwei intensive Minima bei ca. 400 und 550 °C auf, die exotherme Reaktionen anzeigen. Auch die Ionenströme zeigen zwei Peaks bei diesen Temperaturen, wobei für die Ionenströme m/z 15 und 46 jeweils der Peak bei 400 °C deutlich intensiver ist als der bei 550 °C, während bei den anderen Ionenströmen die Signale ungefähr gleich intensiv sind. Dieses deutet darauf hin, dass zuerst die Verbrennung des Imidazols bei 400 °C vorliegt, während im Folgenden die Propylkette zerfällt. Die deutlichen Signale in den Ionenströmen m/z 15 und 30 deuten allerdings auch auf das Vorliegen nicht hydrolysierter Methoxygruppen des Silans hin.

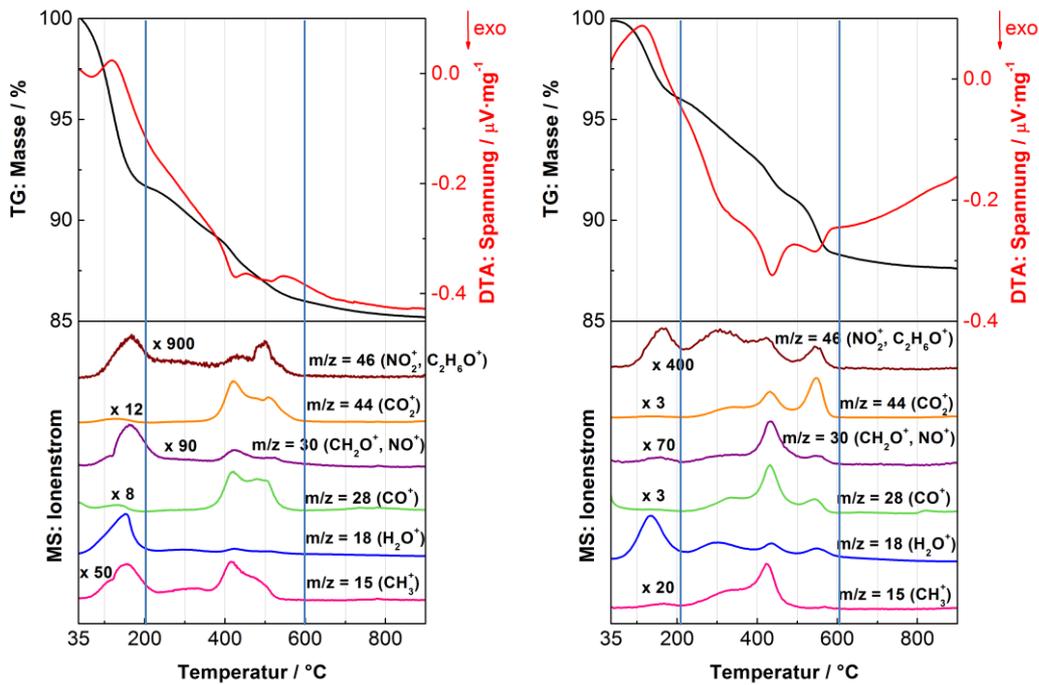


Abb. 62: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der unterschiedliche funktionalisierten Silica-Partikel bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Links: MeIm und rechts: MePy.

Tab. 35: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperaturbereich / °C	MeIm Δm / %	MePy Δm / %
RT – 200	8.3	3.9
200 – 600	5.7	7.8
600 – 900	0.8	0.7
Restmasse bei 900 °C	85.2	87.6

Der temperaturabhängige Signalverlauf der Funktionalisierung MeIm ähnelt dem der Im-Funktionalisierung (Abb. 62 und Tab. 35 jeweils links). Bei dieser Funktionalisierung ist zwischen 200 und 600 °C ein Massenverlust von 5.7 % zu detektieren. Bei dieser Funktionalisierung ist in diesem Temperaturbereich allerdings ein mehrstufiger, ineinander übergehender Massenverlust zu detektieren, welcher bereits bei ca. 250 °C beginnt. Die DTA weist, wie bei der Im-Funktionalisierung, zwei Minima bei ca. 420 und 500 °C auf und auch bei den Ionenströmen liegen bei diesen Temperaturen Peaks ähnlich wie bei der Im-Funktionalisierung vor. Das intensivere Signal des Ionenstroms m/z 15 und gleichzeitig schwächere Signal des Ionenstroms m/z 30 im Vergleich zur Im-Funktionalisierung deutet auf das Vorhandensein der Methylgruppe. Die Verschiebung des Massenverlusts zu niedrigeren Temperaturen gegenüber der Im-Funktionalisierung lässt sich durch die kationische Ladung des organischen Restes erklären.

Bei der Funktionalisierung MePy ist im Temperaturbereich von 200 bis 600 °C ein Massenverlust von 7.8 % festzustellen (Abb. 62 und Tab. 35 jeweils rechts). Der Massenabbau scheint in mehreren Stufen abzulaufen, welche nicht voneinander getrennt werden können. Der Verlauf der DTA zeigt zwei intensive Minima bei 420 und 550 °C die exotherme Reaktionen anzeigen. Auch die Ionenströme zeigen zwei Peaks bei diesen Temperaturen, wobei die Ionenströme m/z 15, 18 und 46 jeweils einen zusätzlichen Peak bei ca. 300 °C aufweisen. Diese lassen sich durch verbliebene Silanol bzw. Methoxy- und Ethoxysilan-Gruppen erklären. Bei den Peaks bei 420 und 550 °C ist lediglich bei dem Ionenstrom m/z 44 der zweite Peak deutlich intensiver als der bei 420 °C, während bei den anderen Ionenströmen die Signale ungefähr gleich intensiv sind. Dieses deutet wiederum darauf, dass erst bei höheren Temperaturen die Propylkette thermisch zersetzt wird.

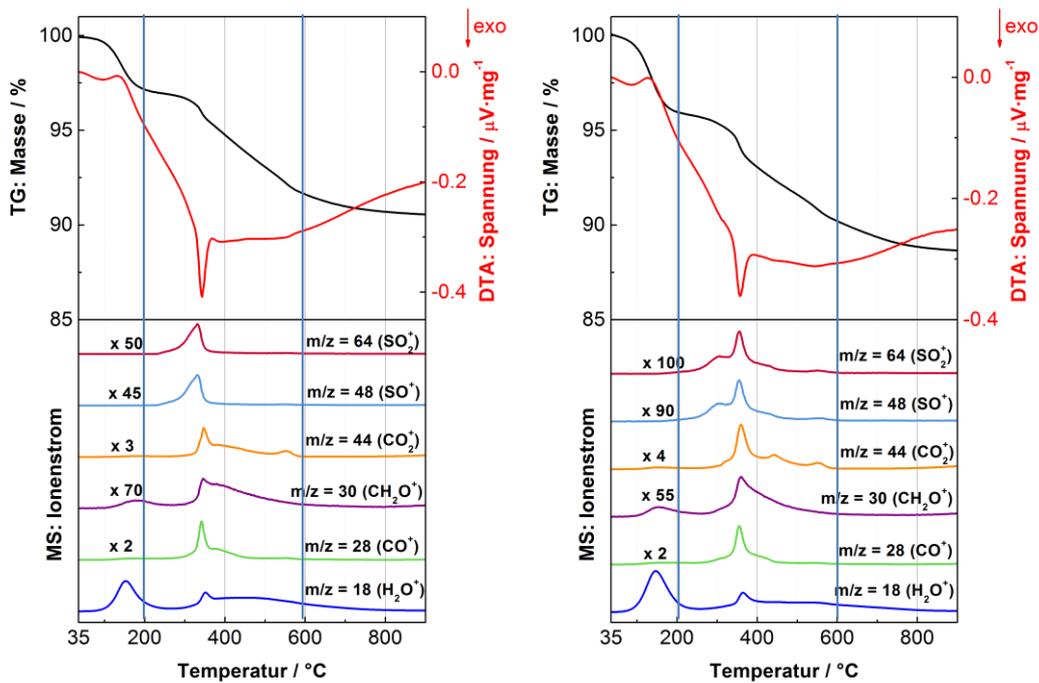


Abb. 63: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der unterschiedlich funktionalisierten Silica-Partikel bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Links: SH und rechts: SOLi.

Tab. 36: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperaturbereich / °C	SH Δm / %	SOLi Δm / %
RT – 200	2.8	4.0
200 – 600	5.5	5.8
600 – 900	1.1	1.5
Restmasse bei 900 °C	90.6	88.7

Der temperaturabhängige Massenverlauf der Funktionalisierung SH (Abb. 63 und Tab. 36 jeweils links) weist im Bereich zwischen 200 und 600 °C eine Massenabnahme von 5.5 % auf. Bei ca. 300 °C setzt eine massive Massenabnahme ein. Parallel dazu ist im DTA-Verlauf ein exothermes Signal festzustellen und in den Ionenströmen ein deutlicher Peak. Ab 380 °C nimmt die Steigung der Gewichtsabnahme ab und verläuft noch bis ca. 600 °C konstant und nimmt hiernach mit geringerer Steigung weiter ab. Parallel hierzu ist auch in den Ionenströmen m/z 18, 28, 30 und 44 ein Signal festzustellen, wobei der Ionenstrom m/z 44 am intensivsten ist. Dieses deutet darauf, dass erst die Thiolgruppe bei ca. 300 °C zersetzt wird und im Folgenden die aliphatische Propylkette. Einen ähnlichen temperaturabhängigen TG-DTA-Verlauf publizierten Möller *et al.* für mesoporöse Silica-Nanopartikel mit dieser Funktionalisierung.^[205] Marshall *et al.* berichteten ebenfalls von einem ähnlichen DTA-Verlauf für MCM-41 (*Mobil Composition of Matter No. 41*) mit identischer Funktionalisierung.^[206] Für die Funktionalisierung SOLi (Abb. 63 und Tab. 36 jeweils rechts) ist insgesamt ein ähnlicher temperaturabhängiger Verlauf festzustellen mit einem Massenverlust von 5.8 %. Allerdings ist der Anteil adsorbierten Wassers deutlich höher als bei der SH-Funktionalisierung. Dieses lässt sich durch die höhere Polarität der Sulfonylgruppe erklären. Des Weiteren sind im Gegensatz zur SH-Funktionalisierung zwei Peaks im temperaturabhängigen Verlauf der Ionenströme m/z 48 und 64 zu beobachten. Diese Ionenströme sind signifikant für die Schwefelspezies. Die zwei Signale lassen sich durch die unterschiedlichen Lagen der Sulfonylgruppen in Bezug auf Zugänglichkeit und das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen erklären. Sodass einige erst mit der thermischen Zersetzung der aliphatischen Kette freigesetzt werden. Das erste Signal in den Ionenströmen befindet sich bei etwas niedrigeren Temperaturen als das der SH-Funktionalisierung, während der zweite Peak bei etwas höheren Temperaturen liegt. Das Vorliegen einer Mischung aus Sulfonyl- und Thiolgruppen und somit eine unvollständige Oxidation kann ausgeschlossen werden, da dieses eine Verschiebung zu Verbrennungstemperaturen von über 400 °C zur Folge hätte, wie es z.B. Marschall *et al.* zeigten.^[206]

5.2.4.2 Bestimmung der Funktionalisierungsgruppendichte

Zur Bestimmung der Stoffmengen an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material ist der Gewichtsverlust von 200 bis 600 °C ($\Delta m_{200-600}$) um den Anteil physisorbierter Substanzen (Δm_{RT-200}) zu korrigieren ($\Delta m_{200-600 \text{ korr}}$):

$$\Delta m_{200-600 \text{ korr}} = \frac{\Delta m_{200-600} \cdot 100 \%}{100 \% - \Delta m_{RT-200}} \quad \text{Gleichung 45}$$

Mit dem Molekulargewicht des organischen Anteils der Oberflächenfunktionalisierung ($M_{\text{funkt org}}$) lässt sich anschließend die Stoffmengenkonzentration ($c_{\text{funkt Komposit}}$) an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material berechnen:

$$c_{\text{funkt Komposit}} = \frac{\Delta m_{200-600 \text{ korr}}}{100 \% \cdot M_{\text{funkt org}}} \quad \text{Gleichung 46}$$

Unter Berücksichtigung der Massenzunahme pro Funktionalisierungsmolekül lässt sich die Stoffmengenkonzentration (c_{funkt}) an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm Ausgangsmaterial berechnen. Für die Silane ist dieses das Molekulargewicht des organischen Anteils der Oberflächenfunktionalisierung ($M_{\text{funkt org}}$) zuzüglich der Masse von $\text{SiO}_{1.5}$. Für die Funktionalisierung mit Hexamethyldisilazan ist es das Molekulargewicht des organischen Anteils der Oberflächenfunktionalisierung ($M_{\text{funkt org}}$) zuzüglich der Masse eines Siliziumatoms und abzüglich der Masse eines Wasserstoffatoms. Grundlage hierfür sind die Reaktionen in Gleichung 43 und Gleichung 44 und die statistische Annahme, dass im Falle der Funktionalisierung mit Silanen auf zwei Silanolgruppen der Silica-Oberfläche zwei Silan-Atome kondensieren, die zusätzlich untereinander eine Siloxan-Bindung eingehen. Die Massenzunahme beträgt somit im Falle der Silan-Funktionalisierung zwei Siliziumatome, drei Sauerstoffatome und zwei organische Reste. Bei der Funktionalisierung mit Hexamethyldisilazan wird das Wasserstoffatom einer Silanolgruppe durch ein Siliziumatom mit drei Methylgruppen ersetzt.

Es gilt somit für Stoffmengenkonzentration (c_{funkt}) an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm Ausgangsmaterial für die Umsetzung mit Silanen:

$$c_{\text{funkt}} = \frac{c_{\text{funkt Komposit}}}{1 - c_{\text{funkt Komposit}} \cdot (M_{\text{funkt org}} + M_{\text{SiO}_{1.5}})} \quad \text{Gleichung 47}$$

Und für die Umsetzung mit Hexamethyldisilazan:

$$n_{\text{funkt}} = \frac{c_{\text{funkt Komposit}}}{1 - c_{\text{funkt Komposit}} \cdot (M_{\text{funkt org}} + M_{\text{Si}} - M_{\text{H}})} \quad \text{Gleichung 48}$$

Mit Division der Stoffmengenkonzentration (c_{funkt}) an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm Ausgangsmaterial durch die spezifische Oberfläche des Ausgangsmaterial ($287 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) kann die Belegungsdichte des Ausgangsmaterials berechnet werden. In Tab. 37 sind die korrigierten Gewichtsverluste zwischen 200 und 600 °C ($\Delta m_{200-600 \text{ korrt}}$), das Molekulargewicht des organischen Anteils der Oberflächenfunktionalisierung ($M_{\text{funkt org}}$), die Stoffmengenkonzentration an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material ($c_{\text{funkt Komposit}}$), die Stoffmengenkonzentration an Funktionalisierungsgruppen pro Gramm Ausgangsmaterial (c_{funkt}) und die Belegungsdichten für die jeweiligen Funktionalisierungen angegeben.

In Tab. 37 sind die jeweils mittels Thermogravimetrie und Stickstoff-Physisorption bestimmten Belegungsdichten der jeweiligen Funktionalisierungen dargestellt. Insgesamt kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Größe der Funktionalisierung die Belegungsdichte abnimmt, welches aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs dieser Gruppen erwartet wurde. Basierend auf den Ergebnissen von Zhuravlev *et al.*^[202] sowie Suratwala *et al.*^[207] kann bei den hier verwendeten Silica-Nanopartikeln von einer Silanolgruppendichte von mind. 5 Gruppen je Quadratnanometer ausgegangen werden.

Tab. 37: Belegungsdichte und Funktionalisierungsmenge in Abhängigkeit des Silica-Ausgangsmaterials für die Funktionalisierungen.

Funktionalisierung	$\Delta m_{200-600 \text{ korr}}$ / %	$m_{\text{funkt org}}$ / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$c_{\text{funkt Komposit}}$ / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	c_{funkt} / $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	Belegungsdichte Gruppen / nm^{-2}
Me	6.0	15.275	3.9	5.3	11
Me3	6.7	45.825	1.5	1.6	3.4
NH2	5.1	58.744	0.94	1.0	2.2
Im	7.0	109.872	0.64	0.71	1.5
MeIm	6.2	160.600	0.39	0.42	0.89
MePy	8.1	164.044	0.49	0.55	1.2
SH	5.5	75.715	0.75	0.83	1.7
SOLi	5.8	129.537	0.46	0.51	1.1

Laut Zhao *et al.* beträgt die theoretische maximale Belegungsdichte (ausgehend vom Raumbedarf) mit Trimethylsilylgruppen 2.5 Gruppen pro Quadratnanometer.^[208]

In dieser Arbeit wurde die Oberflächenmodifikation nicht unter Ausschluss von Wasser durchgeführt. Dadurch war es bis auf den Fall des Hexamethyldisilazan möglich, dass das Funktionalisierungsreagenz auf bereits kondensiertem Funktionalisierungsgruppen kondensiert und dadurch das Funktionalisierungsreagenz nicht nur eine Monolage ausbildet. Es konnte allerdings keine signifikante Partikelgrößenzunahme festgestellt werden, sodass dieses nur in sehr geringem Maße stattgefunden haben kann (vgl. Abb. 58). Insbesondere bei der sehr kleinen Funktionalisierungsgruppe Me wird dieses aber vermutlich vorliegen, da diese relativ kleine organische Gruppen die neugebildeten Silanolgruppen nicht so stark abschirmt und somit weitere Silangruppen kondensieren können. Dieses kann zum Teil die sehr hohe Belegungsdichte erklären. Des Weiteren werden bei dieser Probe nicht kondensierte Methoxygruppen einen deutlich größeren Einfluss haben, als bei größeren Funktionalisierungen, sodass davon auszugehen ist, dass die reale Belegungsdichte deutlich geringer als 11 Gruppen je Quadratnanometer ist. Basis für diese Annahme ist ein konstanter Massenanteil an nicht kondensierten Methoxygruppen zum Silica-Ausgangsmaterial und somit ein systematischer Fehler bei der Bestimmung des korrigierten Massenverlustes zwischen 200 und 600 °C ($\Delta m_{200-600 \text{ kor}}$). Je kleiner das Molekulargewicht der organischen Funktionalisierung ist, desto stärker führt dieser Fehler zu einer Überschätzung der Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material ($C_{\text{funkt Komposit}}$) und somit zu einer Überschätzung der Belegungsdichte. Die relativ hohe Belegungsdichte für die Funktionalisierung Me₃ (3.4 Gruppen je Quadratnanometer) kann damit erklärt werden, dass an thermodynamisch ungünstig gelegenen Stellen nicht nur die Methylgruppen thermisch abgespalten wurden, sondern eine Spaltung auch an den Siloxanbindungen stattfindet, sodass auch Siliziumatome abgespalten werden, was zu einem deutlich höheren Massenverlust führt. Des Weiteren können restliche Stickstoff-Spezies die Massenabnahme erhöhen (vgl. Kap. 5.2.4.1).

Für die NH₂-Funktionalisierung berichten Liu *et al.* bei mesoporösem Silica von einer Belegungsdichte von 1.95 Gruppen je Quadratnanometer.^[209] Diese ist nur etwas geringer als die 2.2 Gruppen je Quadratnanometer, welche in dieser Arbeit detektiert wurden und somit trotz unterschiedlicher Funktionalisierungs-Prozeduren und verschiedener Silica-Materialien sehr ähnlich, welches deutlich macht, dass der basische Amin-Einfluss für die Funktionalisierung wesentlich ist, so dass weitere Faktoren in den Hintergrund verschoben werden. Yong *et al.* berichtet außerdem für 300 nm große Silica-Partikel von einer Funktionalisierung-Stoffmengenkonzentration (c_{funk}) von 1.10 mmol·g⁻¹ welches ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem in dieser Arbeit erzielten Ergebnis (1.0 mmol·g⁻¹) steht.^[210]

Für die Funktionalisierung SH unterscheiden sich dagegen die Ergebnisse von Liu *et al.*^[205] deutlich von denen in dieser Arbeit. Liu *et al.* berichten von einer maximalen Belegungsdichte von 2.93 nm⁻² während in dieser Arbeit eine Belegungsdichte von 1.7 nm⁻² erreicht wird.^[205] Dieses lässt sich durch die deutlich höhere Silankonzentration und durch die unterschiedliche Syntheseführung erklären.

Obwohl die SOLi-Funktionalisierung aus der SH-Funktionalisierung hervor geht, unterscheiden sich die Belegungsdichten deutlich. Die SOLi-Funktionalisierung wird aus der SH-Funktionalisierung durch nachträgliche Oxidation mittels Wasserstoffperoxid und anschließender Hydrolyse mittels verdünnter Schwefelsäure synthetisiert (vgl. Kap. 9.2.6). Diese Prozedur führt neben der Oxidation der Thiolgruppe zu einer Hydrolyse restlicher Ethoxy- und Methoxygruppen. Hierdurch nimmt der thermisch zersetzbare Anteil in der Thermoanalyse ab, wodurch indirekt auch die Belegungsdichte abnimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass der Wert von 1.7 Gruppen pro nm² für die SH-Funktionalisierung überhöht ist und von einem realen Wert von ca. 1.1 Gruppen pro nm² ausgegangen werden kann. Dieses macht deutlich, dass auch die anderen Funktionalisierungsdichten ungefähr diesen Wert überhöht sein werden. Die Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material ($c_{\text{funk Komposit}}$) unterscheiden sich zwischen SH und SOLi um 0.29 mmol·g⁻¹. Bei Annahme, dass dieser Wert durch restliche Ethoxy- und Methoxygruppen verursacht wird, kann der korrespondierende Fehler auf die Funktionalisierung Me durch Multiplikation des Konzentrationsunterschiedes mit dem Verhältnis der Molekulargewichte berechnet werden.

Das Molekulargewichtsverhältnis zwischen den organischen Resten der Funktionalisierung Me zu SH beträgt ca. 5. Somit kann angenommen werden, dass der Wert für die Funktionalisierungsgruppen pro Gramm funktionalisiertem Material ($C_{\text{funkt Komposit}}$) durch restliche Ethoxy- und Methoxygruppen bei der Funktionalisierung Me um $1.4 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ überschätzt wird und somit eine Abweichung von über 50 % zu realen Wert vorliegt. Diese exemplarische Berechnung unterstreicht die eingangs vorgestellte Problematik, dass nicht nichtkondensierte organische Gruppen mit abnehmendem Molekulargewicht der organischen Funktionalisierung zu zunehmender Überschätzung der Belegungsdichte organischer Funktionalisierungen führen.

Für eine Propylsulfonyl-Funktionalisierung an einem mesoporösen Silica mit einer BET-Oberfläche von ca. $1000 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ gibt Marschall *et al.* eine Funktionalisierungskonzentration von $1.16 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ an.^[211] Dieses entspricht ungefähr einer Belegungsdichte von 0.9 Gruppen pro nm^2 und ist damit nur etwas geringer als die in dieser Arbeit erzielte Belegungsdichte von 1.06 nm^{-2} . Für die Propylimidazol-Funktionalisierung berichten Qiu *et al.* von einer Belegungsdichte von $2.13 \text{ }\mu\text{mol g}^{-1}$.^[212] Dieses entspricht einer Belegungsdichte von 1.28 nm^{-2} und ist damit etwas geringer als die in dieser Arbeit bestimmten 1.5 nm^{-2} . Als wahrscheinliche Ursache für diese Differenz ist die Anzahl verbliebender Ethoxy- und Methoxygruppen anzuführen. Für die kationischen Funktionalisierungen werden Belegungsdichten von 1.2 (MePy) und 0.89 (MeIm) Gruppen pro Quadratnanometer erreicht. Dieses ist nahezu identisch mit den von Lu *et al.* berichteten Belegungsdichten.^[213]

Insgesamt zeigen die Belegungsdichten eine Abhängigkeit zum sterischen Anspruch des Funktionalisierungsmoleküls.

5.2.5 Bestimmung des Zetapotentials

Die Silica-Nanopartikel sowie die funktionalisierten Silica-Nanopartikel wurden mittels elektrophoretischer Zetapotential-Messung hinsichtlich des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes charakterisiert. Insgesamt können die Funktionalisierungen in drei Gruppen eingeteilt werden: Primär kationisches Verhalten, neutrales Verhalten und primär anionisches Verhalten. In Tab. 29 (Seite 120) sind die jeweiligen Molekülstrukturen dargestellt.

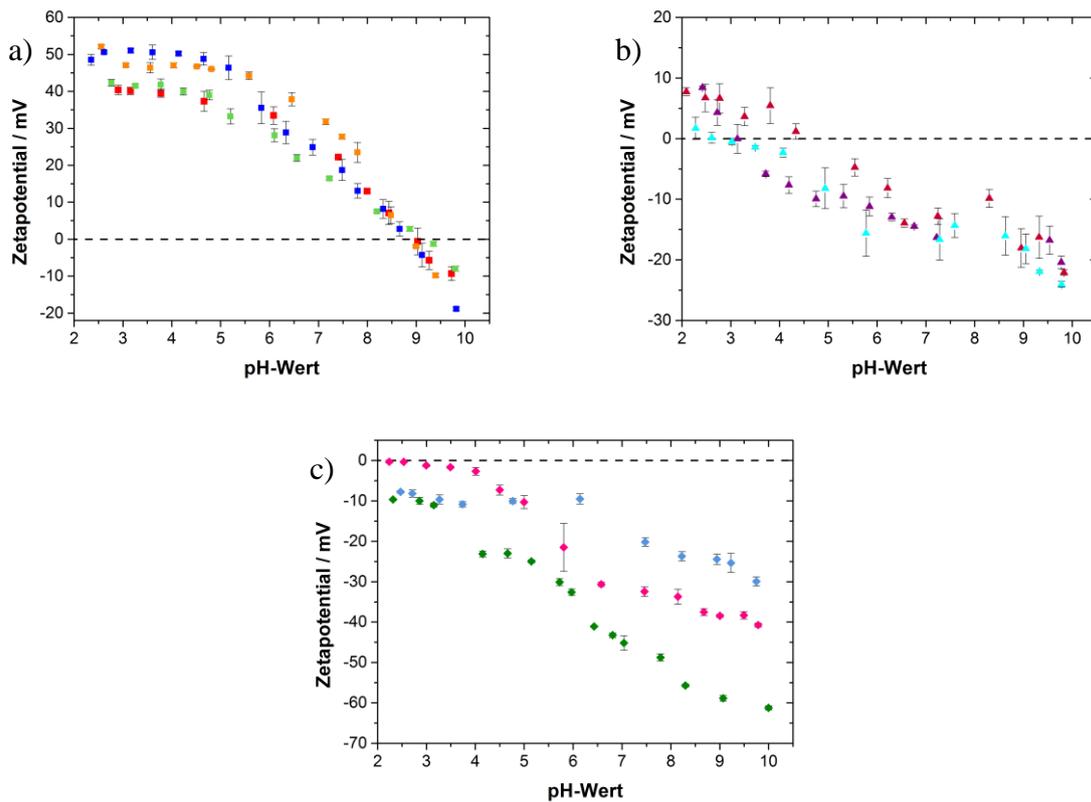


Abb. 64: Zetapotential in Abhängigkeit des pH-Wertes in 0.1 M NaCl-Lösung. A: NH_2 , Im, MeIm und MePy; B: Mat. 3, Mat. 4K und Mat. 5; C: Me, SH und SOLi.

Ein primär kationisches Verhalten weisen die stickstoffhaltigen Oberflächenmodifizierungen auf (NH₂, Im, MeIm und MePy). Bis zu einem pH-Wert von ca. 5 weisen diese Materialien ein annähernd konstantes Zetapotential im Bereich zwischen 40 und 50 mV auf. Ab diesem pH-Wert verringert sich das Zetapotential, sodass bei einem pH-Wert zwischen 8.8 (NH₂) und 9.2 (MePy) jeweils ein isoelektrischer Punkt erreicht wird (siehe Tab. 38). Diese liegen relativ dicht beieinander, es ist allerdings folgender Trend der isoelektrischen Punkte festzustellen: NH₂ < Im < MeIm < MePy. Ein ähnliches Verhalten des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes für die Funktionalisierung NH₂ berichteten Puddu *et al.*^[214] bei funktionalisierten Silica-Nanopartikeln sowie Rosenholm *et al.*^[214] bei modifiziertem mesoporösen Silica. Des Weiteren bestimmten Okada *et al.*^[215] ein absolutes Zetapotential von 40.7 mV für MeIm funktionalisierte Silica-Nanopartikel.

Zu erklären ist das stark positive Zetapotential im sauren Milieu zum einen durch die kationische Oberflächenmodifizierung im Falle von MeIm und MePy, sowie durch eine Protonierung des Stickstoffes im Fall der Funktionalisierungen NH₂ und Im. Im basischen Milieu wird dieses wieder abgespalten (NH₂ und Im), sowie durch die stark negativ geladenen deprotonierten Silanolgruppen ausgeglichen. Daneben kann im stark sauren Milieu (pH-Wert < 4) entsprechend der nachfolgend diskutierten Silica-Materialien eine Protonierung der Silanolgruppen erwartet werden. Dieser Effekt kann im Ansatz für das Material Im bei einem pH-Wert von 2.5 beobachtet werden. Allerdings überlagern die Effekte der relativ großen organischen Funktionalisierungen und die relativ geringe Silanolgruppendichte einen signifikanten Anstieg des Zetapotentials durch Protonierung der Silanolgruppen.

Für die drei reinen Silica-Materialien ist ein typischer pH-abhängiger Zetapotentialverlauf zu beobachten.^[203,216–218] Bis zu einem pH-Wert von ca. 7 ist eine stetige Abnahme des Zetapotentials festzustellen. Mit zunehmendem pH-Wert ist hiernach nur noch eine geringere Abnahme des Zetapotentials zu detektieren. Bei einem pH-Wert von 10 weisen alle drei Materialien ein Zetapotential zwischen -20 und -25 mV auf. Die isoelektrischen Punkte der drei Materialien unterscheiden sich deutlich im pH-Wertbereich zwischen 2.7 (Mat. 5) und 4.6 (Mat. 4K). In Bezug auf den isoelektrischen Punkt ist zu beobachten: Mat. 5 < Mat. 3 < Mat. 4K. Hierfür sind zwei Punkte als Ursache aufzuführen. Zum einen sind die Materialien 5 und 3 in der Herstellung bei höheren Temperaturen behandelt worden, weshalb gemäß dem Modell von Zhuravlev^[202] mehr isolierte und weniger vicinale Silanolgruppen vorliegen. Aufgrund der Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbindungen weisen vicinale Silanolgruppen eine geringere Acidität als isolierte Silanolgruppen auf. Dieses erklärt den Unterschied zwischen Material 4K gegenüber Material 3 und 5. Zum anderen weisen Silanolgruppen mit zunehmender Krümmung der Oberfläche eine höhere Acidität auf. Da es sich bei Material 5 um primär sphärische Partikel handelt, während Mat. 3 eher plättchenförmig ist, erklärt dieses den unterschiedlichen isoelektrischen Punkt dieser beider Materialien.

Die Funktionalisierung Me weist ein eher anionisches Verhalten auf. Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von ca. 2.2. Bis zum pH-Wert 4 ist eine geringe Potentialabnahme festzustellen, zwischen pH 4 und 6.5 ist eine deutliche Abnahme zu beobachten und zu höheren pH-Werten wieder nur eine relativ geringe Abnahme bis zu einem Zetapotential von -40 mV bei einem pH-Wert von 10. Puddu *et al.* beschreiben einen ähnlichen pH-abhängigen Zetapotentialverlauf für diese Funktionalisierung.^[203] Der im Vergleich zum Material 4 deutlich niedrigere isoelektrische Punkt lässt sich damit begründen, dass durch die Funktionalisierung deutlich weniger vicinale und mehr isolierte Silanolgruppen vorliegen.

Die SH- und SOLi-Funktionalisierungen zeigen ebenfalls ein primär anionisches Verhalten. Der isoelektrische Punkt liegt jeweils bei einem pH-Wert <2. Im Falle der SH-Funktionalisierung ist bis zu einem pH-Wert von 6 ein konstanter Zetapotentialverlauf bei -10 mV festzustellen. Hiernach ist eine deutliche Abnahme des Zetapotentials zu beobachten, welches durch die Deprotonierung der Thiolgruppe zu erklären ist. Schließlich wird bei einem pH-Wert von 10 ein Zetapotential von ca. -30 mV erreicht.

Im Falle der SOLi-Funktionalisierung ist im pH-Wert Bereich zwischen 3 und 4 eine deutliche Zetapotentialabnahme zu beobachten, diese kann durch die relativ hohe Acidität der Sulfonyl-Gruppe erklärt werden. Im Folgenden ist eine weitere Zetapotentialabnahme mit zunehmendem pH-Wert vergleichbar zu den reinen Silica-Materialien zu beobachten. Wobei aufgrund der anionischen Sulfonylgruppe ein Zetapotential von -60 mV erreicht wird.

Für diese beiden Funktionalisierungen gibt es relativ wenige Publikationen mit pH-Wert abhängigen Zetapotential-Titrations. Jesionowski *et al.* stellen den Verlauf für SH-modifizierte Silica-Nanopartikel vor.^[219] Im Ergebnis ist auch hier das Zetapotential negativer als beim reinen Silica, allerdings ist bereits im pH-Wert-Bereich zwischen 2 und 4 eine massive Zetapotentialabnahme zu beobachten. Aufgrund der geringen Acidität der Thiolgruppe erscheint dieser Verlauf allerdings unverständlich.

Bei der Funktionalisierung SOLi kann das Lithium-Kation gegen ein Proton getauscht werden, sodass hier ein Vergleich zu Sulfonyl-funktionalisierten Materialien gezogen werden kann. Meder *et al.* charakterisieren den pH-Wert abhängigen Zetapotential-Verlauf von Aluminiumoxidpartikeln, welche mit unterschiedlichen Silanen funktionalisiert wurden.^[220] Hierbei wurde auch eine Funktionalisierung mit Propylsulfonsäure durchgeführt. Der pH-Wert abhängige Zetapotential-Verlauf ist, wie auch bei der hier vorgestellten Funktionalisierung SOLi, zweistufig. Allerdings sind die Stufen bei den Aluminiumoxidpartikeln zu geringeren pH-Werten verschoben.

Neben dem pH-Wert abhängigem Verlauf der Zetapotentiale sind auch die Absolutwertänderungen auffällig. Diese liegen für die kationischen und die SOLi-Funktionalisierungen im Bereich von über 50 mV, während des anderen Materials im Bereich um 30 mV variieren. Dieses lässt sich in erster Linie durch die unterschiedlichen Ladungsstabilisierungen auf Basis induktiver und mesomerer Effekte erklären.

Tab. 38: Mittels pH-abhängiger Zetapotential-Titration bestimmte isoelektrische Punkte der unterschiedlichen Materialien bzw. oberflächenmodifizierten Materialien.

Material	Isoelektrischer Punkt
SOLi	<2
SH	<2
Me	Ca. 2.2
5	2.7
3	3.1
4K	4.6
NH2	8.8
Im	8.9
MeIm	8.9
MePy	9.2

5.3 Silica-Additiv in carbonat-basiertem Elektrolyt

5.3.1 Einfluss auf die Leitfähigkeit

Im Rahmen einer Kooperationsarbeit mit der Justus-Liebig-Universität Gießen wurden verschiedene Silica-Materialien, sowie oberflächenfunktionalisierte Silica hinsichtlich ihres „Soggy Sand“-Effekts untersucht. Hierfür wurden die Materialien in Hamburg hergestellt und in Gießen vom Kooperationspartner vermessen. Die Materialien wurden in 1 M Lithiumhexafluorophosphat in einer Mischung aus Ethylencarbonat (EC) und Diethylcarbonate (DEC) im Massenverhältnis 3 zu 7 dispergiert. Die vom Kooperationspartner festgestellte Abhängigkeit zwischen relativer Leitfähigkeit und Silica-Gewichtsanteil der Materialien, die auch in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind in Abb. 65 dargestellt. Zu sehen ist die relative Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Silica-Anteil. Des Weiteren ist die mittels Maxwell-Gleichung (Gleichung 8) erwartete Abnahme der Leitfähigkeit dargestellt.^[134] Hierbei wird postuliert, dass durch Zugabe eines isolierenden Füllstoffes die Leitfähigkeit linear abnimmt. Für das Material 3 nimmt die Leitfähigkeit bis zu einem Silica-Gewichtsanteil von 6 % lediglich um ca. zwei Prozentwerte ab. Bei höheren Gewichtsanteilen ist die Leitfähigkeit drastisch reduziert (ca. 10 %).

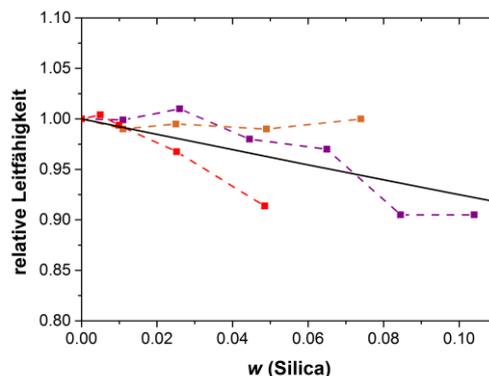


Abb. 65: Vom Kooperationspartner bestimmte relative Leitfähigkeit bei 25 °C in Abhängigkeit vom Silica-Anteil für die in dieser Arbeit vorgestellten Silica-Materialien.^[221] Dargestellt sind: **Mat. 3**, **Mat. 4M** und **MeIm** mit Hexafluorophosphat-Anionen anstelle der Chlorid-Ionen. Als schwarze Linie ist die nach Maxwell erwartete Leitfähigkeitsreduktion dargestellt.^[134]

Für das Material 4M (gemörserte Probe) wurde eine annähernd konstante Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Silica-Anteils festgestellt. Für kein anderes Material wurde im Rahmen der Kooperationsarbeit eine derart hohe Leitfähigkeit bei Silica-Gewichtsanteilen von ca. 7.5 % beobachtet.^[221] Die Zugabe des funktionalisierten Materials MeIm führt dagegen zu einer Leitfähigkeitsabnahme. Bei einem Gewichtsanteil von 5 % ist nur noch eine relative Leitfähigkeit von 0.91 zu detektieren.

5.3.2 Einfluss auf das Zetapotential

Neben der Leitfähigkeit ist das Zetapotential eine spannende Größe der Komposit-Elektrolyte mit der Hinweise auf Ionenadsorption und Netzwerkeffekte bestimmt werden können. Hierfür wurden mit dem Kooperationspartner der Uni-Gießen das jeweilige Zetapotential ausgewählter Silica-Materialien sowohl in der reinen Carbonat-Mischung (EC/DEC 3:7) als auch mit reduzierter Leitsalzkonzentration (2 mM LiPF₆) elektrophoretisch bestimmt. Die hier dargestellten Werte unterscheiden sich zu den vom Kooperationspartner publizierten Daten,^[221] da mit anderen Parametern ausgewertet wurde. Im Abschnitt 9.3.4 sind die konkreten Parameter dargestellt. Untersucht wurde dieses am Mat. 3, 4K und MeIm.

In Abb. 66 sind die jeweils berechneten Zetapotentiale vorgestellt. Die Materialien 3 und 4K weisen sowohl in der reinen Carbonat-Mischung wie auch unter Zugabe von Lithiumhexafluorophosphat ein negatives Zetapotential auf. Dieses wird allerdings durch die Leitsalz-Zugabe im Betrag drastisch reduziert. Für die Funktionalisierung MeIm bleibt dagegen das Zetapotential nahezu unverändert im positiven Bereich bei ca. 35 mV. Im Vergleich zum Zetapotential der Materialien in 0.1 M NaCl-Lösung bei einem pH-Wert von 7 ist festzustellen, dass das Zetapotential in der reinen Carbonat-Mischung vom Betrag deutlich erhöht ist und auch bei Zugabe von Lithiumhexafluorophosphat für das Material 3 und die Funktionalisierung MeIm gegenüber dem Wert im wässrigem Milieu erhöht ist. Diese Erhöhung lässt sich durch die deutlich vergrößerte Debye-Länge und somit vergrößerte elektrische Doppelschicht (vgl. Kap. 4.3) in moderat polaren Lösungsmitteln und der damit verbundenen geringeren Abnahme des Oberflächenpotentials in Abhängigkeit zur Partikelentfernung erklären. Daneben ist zu berücksichtigen, dass die Bestimmung des Zetapotentials auf Basis der Gleichung nach Hückel-Onsanger (siehe Kap. 4.3, Gleichung 20) in diesem Fall lediglich eine Näherung darstellt.

Die Verringerung des Zetapotential-Betrags durch Zusatz des Leitsalzes für die Proben Mat. 3 und Mat. 4K lassen sich durch die verringerten Debye-Längen erklären, sofern angenommen wird, dass sich die Debye-Länge stärker verändert als die Lage der Scherebene verschoben wird. Die Probe MeIm weist dagegen bei Leitsalz-Zugabe keine Unterschiede auf. Während Hexafluorophosphat als Gegenion zur Funktionalisierung MeIm bereits ohne Leitsalzzugabe vorliegt und somit nur die Konzentration des Anion erhöht wird, liegt das Lithium-Kation nur im Falle der Proben mit Leitsalz vor. Daher liegt die Annahme nahe, dass die Zetapotentialänderungen bei den Materialien 3 und 4K durch die Lithium-Kationen resultieren, während die Hexafluorophosphat-Konzentrationsänderung bei der Probe MeIm keine Änderung des Zetapotentials bewirkt.

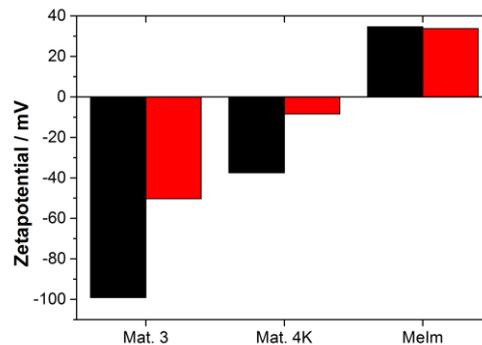


Abb. 66: Zetapotential für ausgewählte Materialien mit einem Massenanteil von jeweils 0.05 %. Schwarz: EC/DEC 3:7 (nach Gewicht); Rot: 2 mM Lithiumhexafluorophosphat in EC/DEC 3:7 (nach Gewicht).

In moderat polaren Lösungsmitteln kann nach Delgado *et al.* eine Ionenart bevorzugt auf der Partikeloberfläche adsorbiert werden, was zur Erhöhung der Oberflächenladung und des Zetapotentials führt.^[166] Daneben ist aber zu berücksichtigen, dass auch Gruppen auf der Partikeloberfläche des Materials deprotoniert werden können, wenn selbige vom Lösungsmittel solvatisiert werden oder mit dem Elektrolyt in Wechselwirkung treten. Diese Effekte sind exemplarisch in Abb. 67 skizziert.

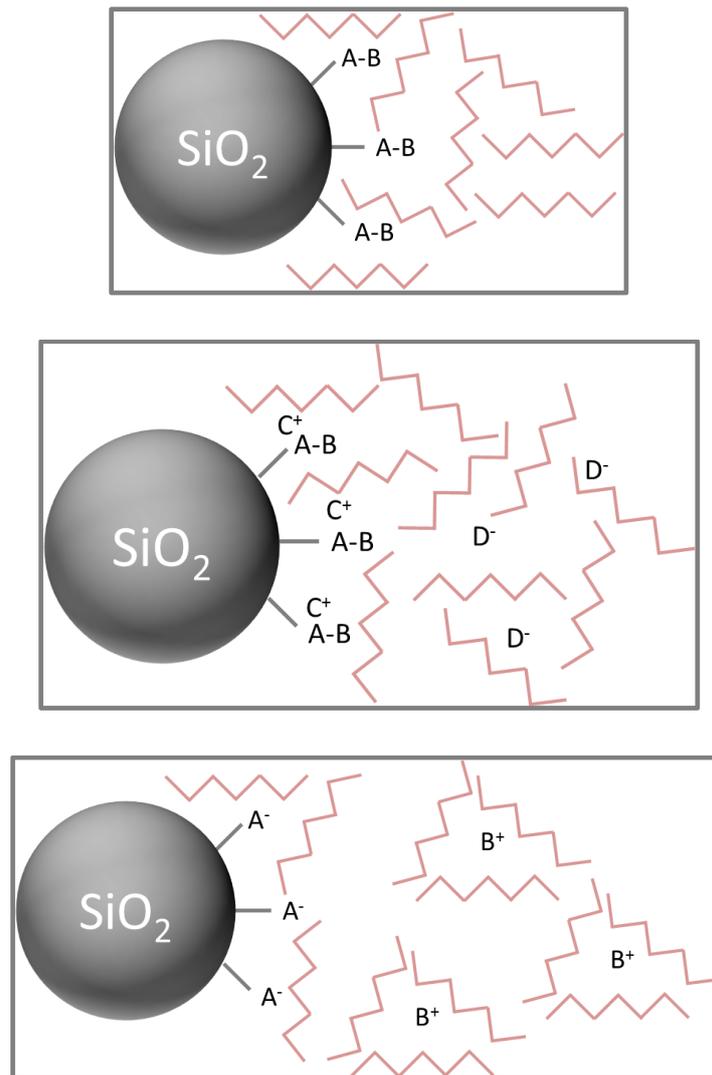


Abb. 67: Schematische Zeichnung unterschiedlicher Lösungsmittel-Partikeloberflächen-Interaktionen. Gezeigt sind Silica-Partikel mit der Oberflächenfunktion A-B in einem moderat polaren Lösungsmittel, welches durch die Zick-Zack-Linien symbolisiert wird. Sowie einem Salz CD. Von oben nach unten sind folgende Interaktionen skizziert: Keine spezifische Wechselwirkung, spezifische Adsorption des Kations C⁺ und Abspaltung des Kation B⁺ von der Partikeloberfläche aufgrund der Solvatation der Kationen in Lösung.

Das negative Zetapotential der nicht-funktionalisierten Silica-Materialien in der reinen Carbonat-Mischung lässt sich durch die Deprotonierung der Silanolgruppen erklären. Der Unterschied zwischen den Materialien 3 und 4K ist bemerkenswert und aufgrund der Silanolgruppendichte eher andersherum zu erwarten. Eine Erklärung könnte allerdings sein, dass bei dem Material 4K aufgrund der Morphologie und/oder ohne Vermittler-Ion bereits Netzwerkeffekte auftreten, welche zu einer Reduktion des gemessenen Zetapotentials führen. Die Reduktion des Zetapotentials durch Netzwerkeffekte folgt daraus, dass in einem Netzwerk nur die elektrischen Doppelschichten der äußeren Partikel im Zetapotential detektiert werden.

Auf eine mögliche Clusterbildung bereits bei sehr geringen Partikel-Konzentrationen weist Delgado *et al.* außerdem hin.^[166] Dieses hat zur Folge, dass sich bereits verdünnte Systeme wie konzentrierte Systeme verhalten.^[166] Eine derartige Clusterbildung führt in der Regel zu einer Verringerung des Zetapotentials durch die Verringerung der Partikelgrenzfläche (äußere Clusterfläche). Dieses deckt sich mit den Beobachtungen in Abschnitt 5.1.2.3 hinsichtlich der Nachbehandlung der Partikel und der durch die Behandlung mittels Kugelmühle verursachten Partikel-Aggregat-Bildung.

Zur Bestimmung, ob sich ein verdünntes System als „konzentriert“ verhält, wird die Bestimmung des Zetapotentials in Abhängigkeit der Partikelkonzentration empfohlen.^[166] Wird hierbei eine Veränderung des Zetapotentials festgestellt, ist von einem „konzentrierten“ System und einer Clusterbildung auszugehen.^[166]

Daher wurde das Zetapotential des Mat. 3 ebenfalls bei unterschiedlichen Gewichtsanteilen (0,05, 1 und 2 %) mit 2 mM Lithiumhexafluorophosphat in EC/DEC (3:7) bestimmt. In Abb. 68 sind die Ergebnisse dargestellt. Es ist eine deutliche betragsmäßige Abnahme des Zetapotentials mit zunehmendem Silica-Anteil festzustellen, sodass von Netzwerkeffekten bzw. Clusterbildungen bereits bei sehr geringen Silica-Gewichtsanteilen ausgegangen werden kann.

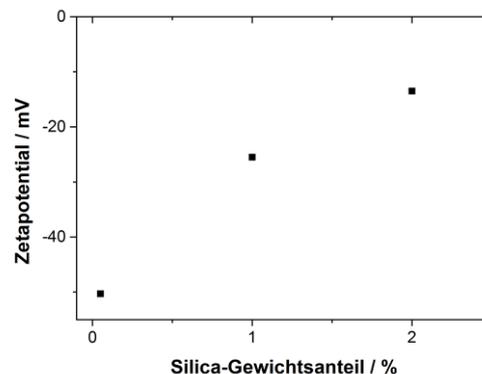


Abb. 68: Zetapotential in Abhängigkeit des Silica-Gewichtsanteils für Mat. 3 in 2 mM LiPF₆ in EC/DEC 3:7 (nach Gewicht).

Um den „Soggy Sand“-Effekt zu charakterisieren, verwendeten auch Jarosik *et al.* die Bestimmung des Zetapotentials.^[114,197] Sie untersuchten für das System PEG-150 und Lithiumperchlorat das Zetapotential von kommerziellen Silica-Nanopartikeln in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration, wie auch in Abhängigkeit zum Silica-Gewichtsanteil.^[114,197]

Auch in dieser Arbeit konnte ein negatives Zetapotential für die Silica-Partikel bestimmt werden. Jarosik *et al.* geben als Begründung für das negative Oberflächenpotential eine bevorzugte Anionen-Adsorption der sauren Silica-Partikel an.^[197] Außerdem wurde eine Abnahme des Zetapotential-Betrages (absolut betrachtet eine Zetapotential-Zunahme) mit zunehmendem Silica-Gewichtsanteil und abnehmender Elektrolytkonzentration festgestellt. Diese Abnahme wird durch ein verringertes Verhältnis zwischen Anionen und Partikeloberfläche erklärt.^[197]

Allerdings ist auch hier die von Delgado *et al.* vorgestellte Problematik für moderat polare und unpolare Lösungsmittel zu beachten.^[197] Die betragsmäßige Abnahme des Zetapotentials mit zunehmendem Silica-Gewichtsanteil deutet deutlich auf eine Clusterbildung hin. Die Unterschiede des Zetapotentials in Abhängigkeit der Elektrolytkonzentration unterstreichen hierbei die Rolle der veränderten Debye-Länge. Während bei einer Konzentration von 0.01 M bereits bei ca. 1 % Silica auf Grund der großen Debye-Länge massive Netzwerkeffekte auftreten, sind diese bei einer Elektrolytkonzentration von 0.1 M bei einem Silica-Anteil von ca. 5 % ähnlich groß, sodass das Zetapotential auf ähnlich kleine Werte verringert wird.

Somit kann abschließend das Zetapotential als Indikator für Netzwerkeffekte bereits bei sehr geringen Silica-Konzentrationen angesehen werden. Diese Netzwerkeffekte lassen sich durch die massiv erhöhte Debye-Länge in moderat polaren Lösungsmitteln gegenüber Wasser erklären. Allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass auch spezifische Ionenadsorption die Zetapotentiale beeinflusst. Netzwerk-Effekte könnten durchaus einen positiven Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Eine spezifische Ionenadsorption könnte dagegen zwar eine Ionenpaar-Dissoziation begünstigen, könnte allerdings auch eine Verringerung der Leitfähigkeit der adsorbierten Ionenspezies zur Folge haben und wäre daher im Falle einer Lithium-Ionen-Batterie nur für die Adsorption von Anionen von Interesse.

Die Fragestellung, ob Netzwerkeffekte oder spezifische Ionenadsorption vorliegen, könnte ggf. mit spektroskopischen Methoden (Festkörper-NMR-Spektroskopie) näher untersucht und analysiert werden.

5.3.3 Untersuchung mittels Thermoanalyse

Der Sicherheitsaspekt von kommerziellen Flüssigelektrolyten ist von essentieller Bedeutung für die immer größeren Batteriesysteme, wie sie z.B. für die elektrisch angetriebenen Autos benötigt werden. Ein wesentliches Problem ist die geringe thermische Stabilität der carbonat-basierten Elektrolyte. Durch den Zusatz von Silica-Partikeln wurde eine Verbesserung dieser Eigenschaften erhofft. Um dieses zu verifizieren, wurden Komposite aus Elektrolyten und Silica-Partikeln mittels simultaner Thermoanalyse vermessen. Hierfür wurde eine Thermogravimetrie (TG) mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Massenspektrometrie (MS) der Verbrennungsprodukte durchgeführt.

Hierfür wurden die Proben in einer Glovebox präpariert und unter Argon-Atmosphäre in das Messgerät überführt. (siehe Abschnitt 9.3.5.1). Um den Grenzflächeneffekt zwischen Tiegelinhalt und Transportgas der Thermoanalyse - insbesondere Verdunstungseffekte aufgrund des Dampfdrucks des Diethylcarbonats - zu reduzieren, wurden die Messungen sowohl mit offenen Tiegeln als auch mit abgedeckten Tiegeln durchgeführt. Der Deckel des Tiegels hat ein kleines Loch (siehe Abschnitt 9.3.5.1) Dieses ermöglicht, dass trotz der reduzierten Grenzfläche Verbrennungsgase wie auch Verdunstungsprodukte aus dem Tiegel hinaus strömen können. Um im Folgenden jeweils eine maximale Vergleichbarkeit zwischen den jeweiligen Thermogrammen zu geben, sind in allen Abbildungen die Signale identischer Ionenströme aufgeführt, unabhängig davon, ob bei der jeweils betrachteten Probenzusammensetzung das Fragment überhaupt gebildet werden könnte.

Als erster Vergleichswert wurde das reine Carbonat-Gemisch sowohl im offenen wie auch im abgedeckten Tiegel gemessen. In Abb. 69 sind die Ergebnisse dargestellt.

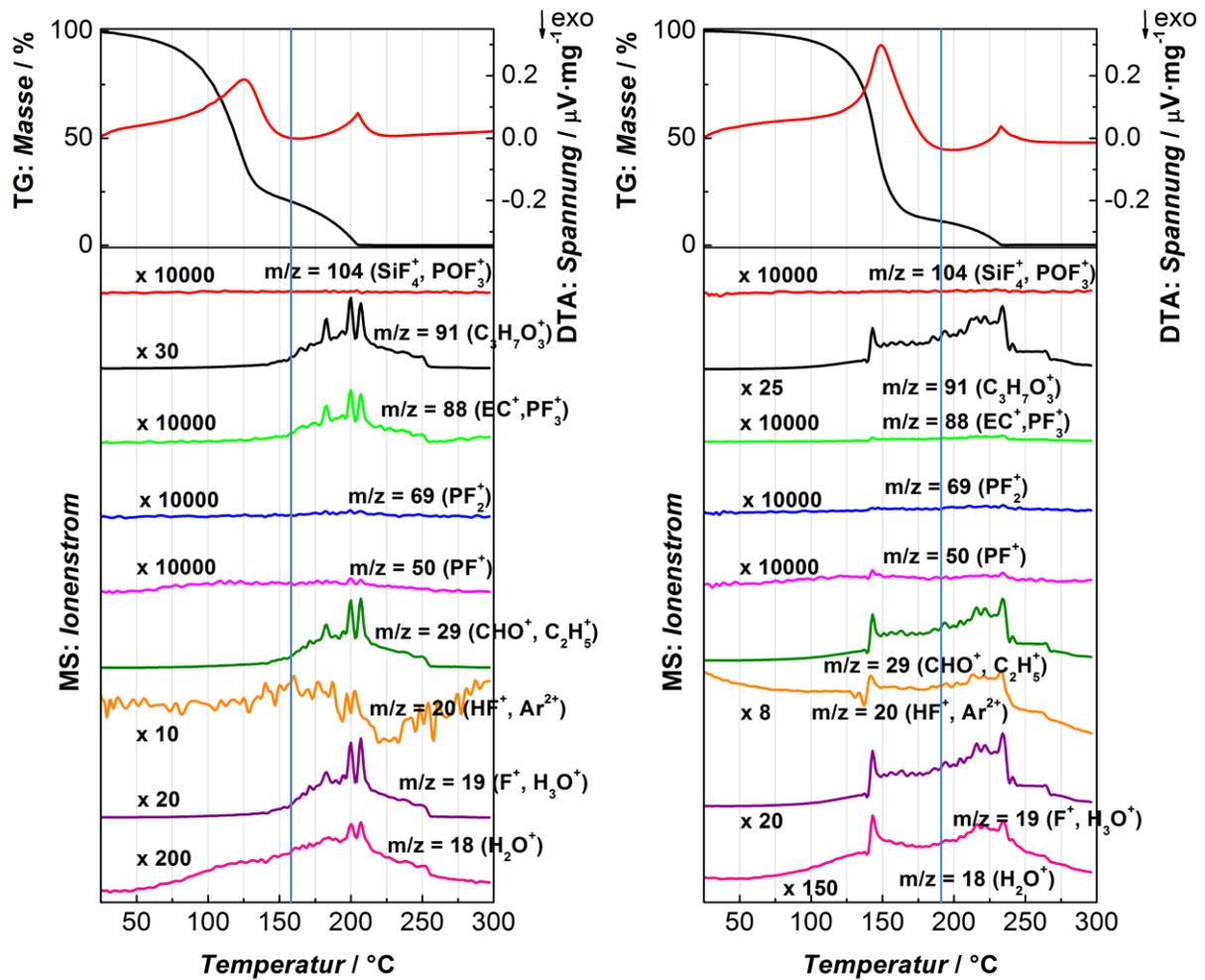


Abb. 69: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der reinen Carbonat-Mischung (EC/DEC 3:7 nach Gew.) bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Argon-Volumenstrom von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Mittels blauer Linie ist der Wendepunkt der TG zwischen den Gewichtsverluststufen eingezeichnet. Links: Offener Tiegel; Rechts: Abgedeckter Tiegel.

Tab. 39: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen für die in Abb. 69 vorgestellten thermoanalytischen Messungen.

Temperaturbereich / °C	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) Δm / %	Temperaturbereich / °C	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit Deckel Δm / %
RT – 158.4	79.6	RT – 189.1	88.6
158.4 - 300	20.4	189.1 - 300	11.4

Bei beiden Messungen sind zwei Massenverluststufen zu erkennen, die ineinander übergehen. Diese Stufen deuten auf die beiden Carbonat-Bestandteile. Wobei auf Basis der Siedepunkte^[47] Diethylcarbonat der ersten Stufe zugeordnet werden kann und Ethylencarbonat der zweiten. Als Trennung zwischen den beiden Stufen wurde jeweils der Wendepunkt bestimmt (blaue Linie). Der Massenverlust der ersten Stufe beträgt 79.6 % (offener Tiegel) bzw. 88.6 % (abgedeckter Tiegel) und liegt damit höher als auf Basis der Carbonat-Mischung (3:7) zu erwarten wäre. Dieses deutet auf eine Freisetzung des Ethylencarbonats in einem Temperaturbereich unterhalb dessen Siedepunktes. Ein Intensitätsanstieg des Ionenstroms m/z 88, welcher als Molekülpeak charakteristisch für Ethylencarbonat ist, unterstützt diese Vermutung im Falle des offenen Tiegels. Diese grundlegenden Beobachtungen stehen in Übereinstimmung zu den Beobachtungen von Eshetu *et al.*^[61] Eshetu *et al.* führten Verbrennungsanalysen unterschiedlicher Carbonat-Mischungen durch. Hierbei beobachteten sie zwei maximale Massenverlustraten in Abhängigkeit der Verbrennungszeit, wobei die Fläche aus Massenverlustrate und Verbrennungszeit im Vergleich zum reinen DEC im ersten Maximum vergrößert ist und die entsprechende Fläche des zweiten Maximums im Vergleich zur Verbrennung des reinen Ethylencarbonats verringert ist.^[61] Andere Untersuchungen mit einem EC-DEC basiertem Elektrolyten zeigen in einer Thermoanalyse bereits die vollständige Freisetzung der Carbonate bis zu einer Temperatur von 150 °C.^[222] Ursächlich hierfür sind vermutlich erhöhte Volumenströme im Vergleich zu den in dieser Arbeit verwendeten, welches somit eine deutlich erhöhte Verdunstungsgeschwindigkeit von EC mit erhöhter Temperatur aufzeigt.

Bei den Ionenströmen sind in Abb. 69 für die Probe im offenen Tiegel keine signifikanten Signale für DEC in der ersten Massenverluststufe erkennbar. Dieses liegt an der linearen Skalierung und der sehr intensiven Signale bei der zweiten Massenverluststufe. Lediglich bei dem Ionenstrom m/z 18 ist ein stetig ansteigendes Signal zu beobachten. Bei einer näheren Betrachtung der Ionenströme fällt allerdings auf, dass auch bereits während der ersten Massenverluststufe ab einer Temperatur von 40 °C signifikante Signale in den für Diethylcarbonat charakteristischen Ionenströmen detektiert werden können (m/z : 29, 45, 91).^[223] Dieses ist mit dem relativ hohen Dampfdruck des Diethylcarbonats und einer hohen relativen Verdunstungsrate (74 hPa und 3.2 als relative Verdunstungsrate gegenüber –Butyl-Acetat bei 25 °C)^[224] zu erklären, sodass dieses über einen breiten Temperaturbereich in die Gasphase überführt wird.

Im Fall des abgedeckten Tiegels sind dagegen jeweils zu den Massenverluststufen signifikante Signale in den Ionenströmen zu beobachten. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass durch Minimierung der Grenzfläche zum Transportgas die Verdunstung unterhalb des Siedepunktes reduziert wurde und dadurch die Substanzen erst an ihrem Siedepunkt in die Gasphase überführt werden. Die Unterschiede durch das Abdecken des Tiegels im Verlauf der Thermogravimetrie werden durch den Vergleich signifikanter Temperaturpunkte deutlich (Tab. 40). Hierbei werden jeweils der Onset der jeweiligen Massenverluststufe, der Wendepunkt zwischen den beiden Stufen sowie die Temperatur bei 50 % des Massenverlustes der ersten Stufe betrachtet. Insgesamt ist festzustellen, dass durch das Abdecken des Tiegels, diese Temperaturen jeweils um ca. 35 °C zu höheren Temperaturen verschoben werden. Der Onset der ersten Massenverluststufe (131.2 °C) ist bei dem abgedeckten Tiegel mit nur 5 °C Differenz relativ nah bei dem literaturbekannten Siedepunkte von DEC (126 °C)^[47]. Bei der zweiten Stufe ist der Onset mit 221.0 °C allerdings deutlich geringer als der literaturbekannte Siedepunkt des Ethylencarbonats (248 °C)^[47]. Ursächlich hierfür kann neben der zuvor vorgestellten erhöhten Flüchtigkeit des Ethylencarbonats auch eine Reaktion mit den Abbauprodukten des Diethylcarbonats sein, welche durch Verringerung der Austauschfläche zum im Ofen anliegenden Gasvolumenstrom begünstigt wird. Naheliegend ist hierbei eine Umesterung des Ethylencarbonats mit Ethanolfragmenten des Diethylcarbonats zu DEC und Ethylenglykol.^[225] Aufgrund der übereinstimmenden Massenfragmente, können die postulierten Reaktionsprodukte nicht durch die Ionenströme direkt verifiziert werden. Allerdings unterstützt das Fehlen eines signifikanten Signals im Ionenstrom m/z 88, welcher als Molekülpeak charakteristisch für Ethylencarbonat ist, diese These.

Tab. 40: Temperaturen zu charakteristischen Werten der Thermogravimetrie für die in Abb. 69 vorgestellten thermoanalytischen Messungen.

	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) / °C	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit Deckel/ °C
Onset erste Stufe	95.5	131.2
Onset zweite Stufe	186.8	221.0
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	158.4	189.1
T 50 % Massenverlust der ersten Stufe	114.2	143.4

Aufgrund der intensiveren Signale werden für die folgenden Messungen ausschließlich die Messungen im abgedeckten Tiegel vorgestellt.

Um den Einfluss von Silica auf das thermochemische Verhalten des Elektrolyts zu bestimmen, wurde ein Komposit aus der Carbonat Mischung (EC/DEC 3:7) mit 5 % Silica-Nanopartikeln (Mat. 4K) vermessen. In Abb. 70 sind die Ergebnisse dargestellt. Sowohl im Verhältnis der Massenverluste je Stufe als auch vom grundsätzlichen temperaturabhängigen Verlauf der Signale entspricht diese Probe der reinen Carbonat-Mischung (Abb. 69 rechts), weshalb hier nur die Unterschiede hierzu vorgestellt werden. Im Vergleich zu der reinen Carbonat-Mischung sind die Ionenstrom-Peaks verbreitert und weniger intensiv. Ursächlich ist hierfür vermutlich, dass durch die Silica-Nanopartikel die Gasfreisetzung verzögert wird, sodass diese über einen größeren Temperaturbereich andauert. Besonders auffällig ist der temperaturabhängige Verlauf des Ionenstroms m/z 88, welcher repräsentativ für Ethylencarbonat ist. Bei diesem Ionenstrom wird auch oberhalb von 250 °C ein deutliches Signal detektiert, obwohl in diesem Temperaturbereich kein Massenverlust stattfindet. Es ist daher davon auszugehen, dass gasförmiges Ethylencarbonat in dem Tiegel zurückgehalten wird und dadurch verzögert am Massenspektrometer detektiert wird. Daneben ist das Verhältnis der Massenverluststufen zur zweiten Stufe verschoben und ist fast doppelt so groß im Vergleich zu der reinen Carbonat-Mischung bei Betrachtung der Verlustmengen (20.7 % des Gesamtmassenverlustes). Als Ursache für diese Effekte durch Zugabe der Silica-Partikel können zwei Faktoren in Betracht gezogen werden. Zum einen verzögert das Silica durch seine Wärmekapazität das Erhitzen der Probe, sodass durch die Zeitverzögerung erhöhte Temperaturen resultieren. Aufgrund der geringen Mengen, des apparativen Aufbaus und der verwendeten Heizrate wird dieser Faktor aber nur einen sehr begrenzten Einfluss haben. Wahrscheinlicher ist ein Einfluss auf die zuvor vorgestellte Umesterung des Ethylencarbonats, sodass die Silica-Nanopartikel diese Reaktion hemmen. Gestützt wird diese Überlegung insbesondere durch das Signal des Ionenstroms m/z 88, welcher repräsentativ für Ethylencarbonat ist.

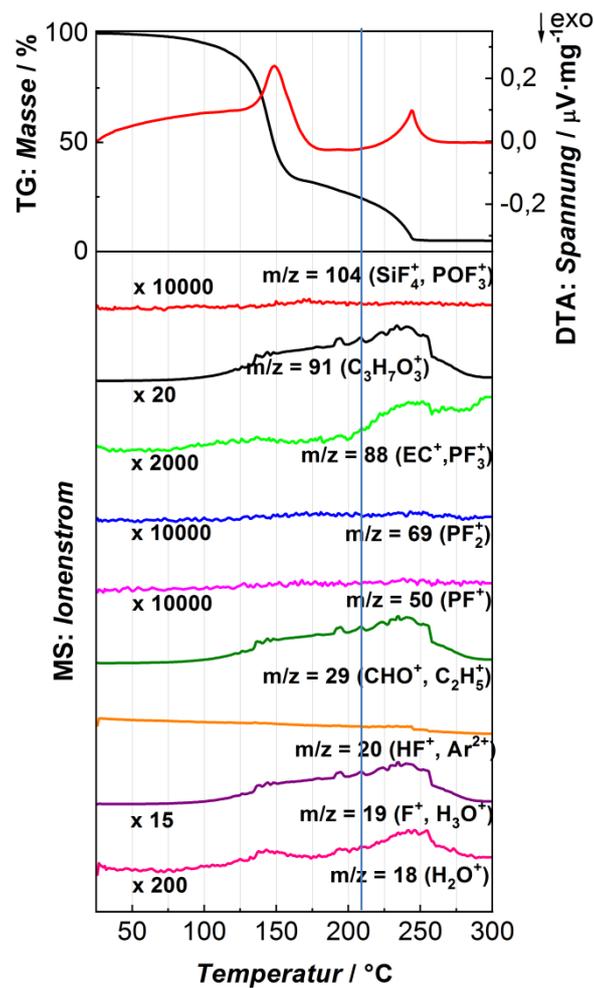


Abb. 70: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der reinen Carbonat-Mischung (EC/DEC 3:7 nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K bei einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einem Argon-Volumenstrom von $0.33 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$. Mittels blauer Linie ist der Wendepunkt der TG zwischen den Gewichtsverluststufen eingezeichnet.

Tab. 41: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen für die in Abb. 70 vorgestellte thermoanalytische Messung.

Temperaturbereich / °C	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K $\Delta m / \%$
RT – 208.1	75.3
208.1 - 300	19.7

Unterschiede zur Messung der silicafreien Carbonat-Mischung werden auch durch die Lage der für die TG charakteristische Temperaturen deutlich. Sowohl der Onset der ersten Massenverluststufe, wie auch die Temperatur bei 50 % Massenverlust dieser Stufe, sind nahezu identisch mit der reinen Carbonat-Mischung. Daher scheinen in dieser Stufe lediglich die Silica-Partikel auf die Intensität der Ionenströme einzuwirken, während der Gasübergang des Diethylencarbonates identisch zur reinen Carbonat-Mischung abzulaufen scheint. Der Wendepunkt zwischen erster und zweiter Massenverluststufe ist dagegen deutlich mit 19 °C zu höheren Temperaturen verschoben. Entsprechend ist auch die Lage des Onsets dieser Stufe um 13.7 °C zu höheren Temperaturen verändert. Somit scheinen die Silica-Nanopartikel nicht nur die Gasfreisetzung (Intensität der Ionenströme), sondern auch die Temperaturlage des Ethylencarbonat Siedepunktes zu beeinflussen. Erklärt werden kann dieses mit den unterschiedlichen Permittivitäten der Carbonate. Während DEC mit 2.805 relativ unpolar ist, ist EC mit 89.78 im Bereich von Wasser und tritt damit vermutlich stärker mit der polaren Silica-Oberfläche in bindende Wechselwirkung.^[47] Dieses kann die zuvor besprochene Hemmung der Umesterung erklären.

Tab. 42: Temperaturen zu charakteristischen Werten der Thermogravimetrie für die in Abb. 70 vorgestellte thermoanalytische Messung.

	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K / °C
Onset erste Stufe	130.8
Onset zweite Stufe	234.7
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	208.1
T 50 % Massenverlust der ersten Stufe	143.4

In Abb. 71 sind die thermoanalytischen Ergebnisse des reinen Elektrolyten (1 M LiPF₆ in EC/DEC 3:7 nach Gew.) dargestellt. Vom grundsätzlichen temperaturabhängigen Verlauf entsprechen die Signale dem Verlauf der reinen Carbonat-Mischung. Im Vergleich hierzu ist das Massenverlustverhältnis zwischen den Gewichtsverluststufen verschoben. Der Massenverlust der ersten Stufe ist reduziert, während der zweite Massenverlust vergrößert ist. Ursächlich hierfür ist primär das Lithiumhexafluorophosphat, welches mit dem Ethylencarbonat in der zweiten Massenverluststufe in die Gasphase überführt wird. Dieses ist deutlich durch die für den Zerfall von Hexafluorophosphat spezifischen Ionenströme (m/z: 104, 69 und 50) zuzuordnen.^[145,146] Dieser Temperaturbereich steht im Einklang mit der literaturbekannten Zersetzungstemperatur von reinem Lithiumhexafluorophosphat (177-277 °C) sowie als 1 molare Lösung in EC, DMC und EMC (267 °C).^[142,226]

Der Massenanteil von Lithiumhexafluorophosphat liegt bei 13.1 %. Aufgrund der Analyseparameter kann angenommen werden, dass dieses zu Lithiumcarbonat umgesetzt wird. Auf Basis des Verhältnisses der jeweiligen Molekulargewichte lässt sich die zu erwartende Restmenge berechnen, die bei 3.2 % liegt. Dieses steht in starker Übereinstimmung zu der detektierten Restmenge von 3.1 %.

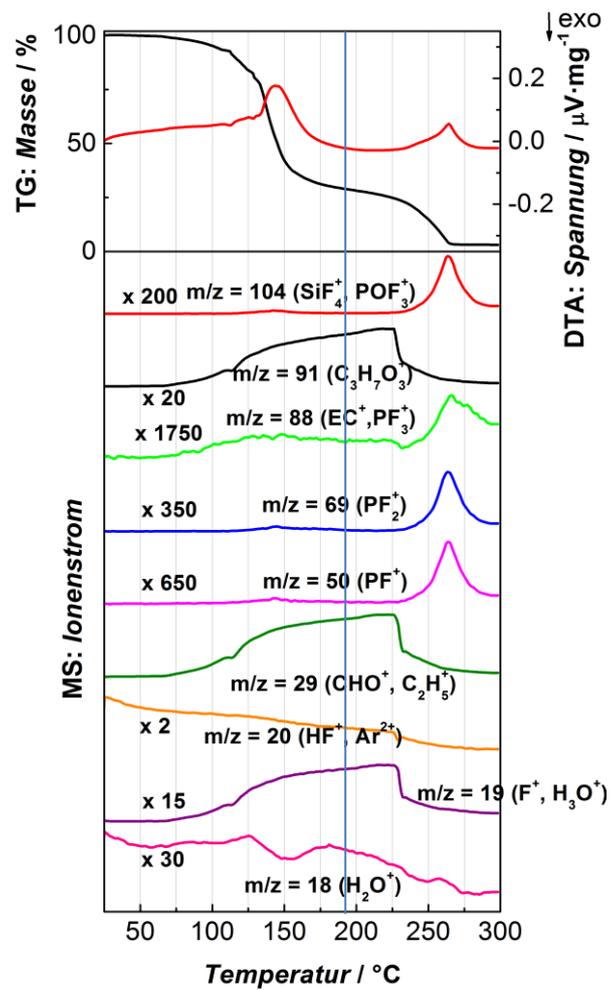


Abb. 71: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) von 1 M LiPF₆ EC/DEC 3:7 (nach Gew.) bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ in einem Argon-Volumenstrom von 0.33 mL·s⁻¹. Mittels blauer Linie ist der Wendepunkt der TG zwischen den Gewichtsverluststufen eingezeichnet.

Tab. 43: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen für die in Abb. 71 vorgestellte thermoanalytische Messung sowie die verbliebene Restmasse.

Temperaturbereich / °C	EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K Δm / %
RT – 196.0	71.4
196.0 - 300	25.5
Restmasse:	3.1 %

Wie zuvor vorgestellt zeigt die Betrachtung der temperaturabhängigen Ionenstromverläufe die Zersetzung des Lithiumhexafluorophosphates im Temperaturbereich der zweiten Massenverluststufe. Bei Abzug des verbliebenen Massenunterschiedes von Lithiumhexafluorophosphat zum Lithiumcarbonat (10 %) von der zweiten Massenverluststufe, resultieren für die organischen Carbonate Massenverluste von 71.4 % in der ersten Stufe und 15.5 % in der zweiten Stufe. Das Verhältnis dieser beiden resultierenden Stufen zeigt im Vergleich zur reinen Carbonat-Mischung eine Verringerung der ersten Stufe und eine Erhöhung der zweiten Stufe (s. Tab. 39 rechts). Dieses deutet eine ähnlich Veränderte Ethylencarbonatfreisetzung wie es bereits durch Zugabe der Silica-Partikel beobachtet wurde. Dieses deutet darauf, dass insbesondere polare Wechselwirkungen des Ethylencarbonats mit dem Salz bzw. der Silica-Oberfläche eine Umesterung verhindern. Die signifikanten Temperaturpunkte der Thermogravimetrie zeigen ebenfalls deutlich Unterschiede zu der reinen Carbonat-Mischung auf. Der Onset der ersten Massenverluststufe ist um 8.2 °C zu niedrigeren Temperaturen verschoben und liegt somit knapp unterhalb des Siedepunktes des DEC. Eigentlich führt das Lösen eines Salzes zu einer Siedepunkterhöhung. Für EC/DEC ist allerdings bekannt, dass primär das EC an der Solvatisierung des Salzes beteiligt ist.^[227] Daher hat in diesem Fall das Lösen des Salzes primär eine Wechselwirkung mit dem Ethylencarbonat zur Folge und begünstigt in geringem Masse die Freisetzung des Diethylcarbonats. Dieser Effekt wird auch in der Verringerung der Temperatur, bei der 50 % Massenverlust der ersten Stufe erreicht ist, deutlich.

Beim Wendepunkt zwischen den Stufen und dem Onset der zweiten Massenverluststufe ist dagegen eine Verschiebung zu höheren Temperaturen zu beobachten (+ 6.9 °C bzw. + 10 °C). Dieses ist zum einen durch die in dieser Stufe parallel ablaufende Zersetzung des Lithiumhexafluorophosphates und zum anderen durch die Siedepunkterhöhung des Ethylencarbonats durch das Lösen des Salzes zu erklären. Daneben ist die Hemmung der Umesterung als Ursache aufzuführen.

Der grundlegende temperaturabhängige Verlauf der Thermogravimetrie steht in optischer Übereinstimmung mit in der Literatur abgebildeten Thermogrammen für EC-DEC^[222] und EC-DMC^[228] basierte Elektrolyte mit Lithiumhexafluorophosphat. Die Lage der Stufen ist allerdings deutlich zu niedrigeren Temperaturen verschoben, welches sich durch eine unterschiedliche Probenpräparation (Begrenzung der Kontaktfläche zum Volumenstrom), einem anderem Analysegas (Stickstoff) sowie einem mutmaßlich höherem Volumenstrom begründen lässt.

Tab. 44: Temperaturen zu charakteristischen Werten der Thermogravimetrie für die in Abb. 71 vorgestellte thermoanalytische Messung.

	1 M LiPF ₆ , EC/DEC 3:7 (nach Gew.) / °C
Onset erste Stufe	123.0
Onset zweite Stufe	231.0
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	196.0
T 50 % Massenverlust der ersten Stufe	138.5

Aufgrund der großen Hydrophilie der Silica-Oberfläche wurde befürchtet, dass trotz der niedrigeren Wasserkonzentration der Glovebox-Atmosphäre (<5 ppm) das Silica-Material während der Lagerung Wasser adsorbiert. Um dieses auszuschließen wurde nach jeder Silica-Elektrolyt-Komposit-Messung auch das reine Silica thermoanalytisch untersucht. In Abb. 72 sind die Ergebnisse von Proben des Mat. 4K zu verschiedenen Zeitpunkten dargestellt. Deutlich festzustellen sind die unterschiedlichen Gewichtsverluste der Proben. Diese können in drei Temperaturbereiche eingeteilt werden. Bis 100 °C werden primär flüchtige organische Verbindungen, welche aus der Umgebungsatmosphäre adsorbiert wurden, freigesetzt. Parallel erfolgt bereits eine geringe Freisetzung physisorbierten Wassers. Zwischen 100 und 225 °C folgt eine Freisetzung physisorbiertem Wassers und danach die Umsetzung nicht hydrolysierter Ethoxygruppen, sowie eine verstärkte Kondensation der Silanolgruppen in Übereinstimmung zu den Ergebnissen von Zhuravlev.^[202] Dieser Trend lässt sich jeweils durch den Verlauf der Ionenströme verifizieren.

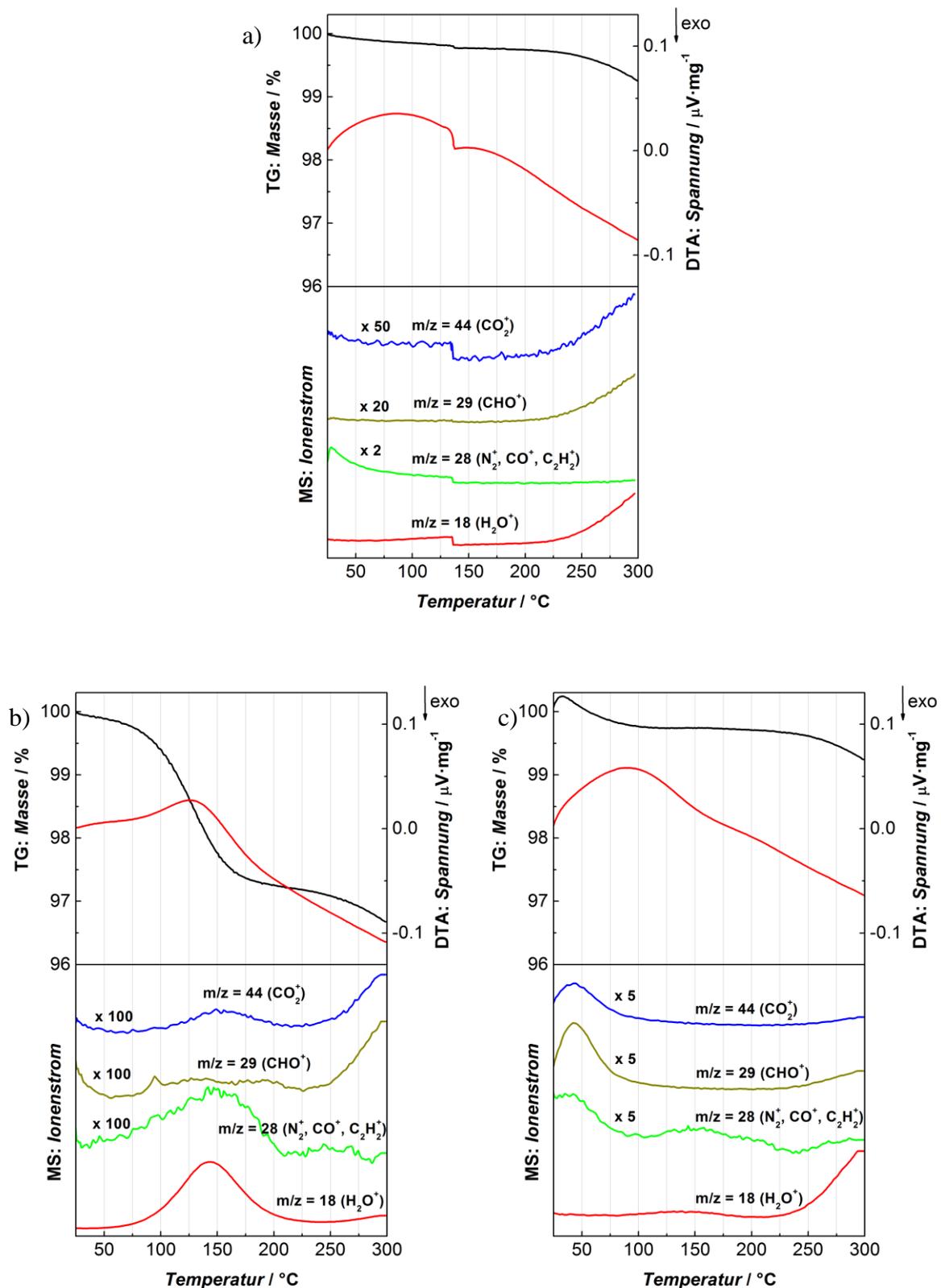


Abb. 72: Ergebnis der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) dreier Proben des Mat. 4K bei einer Heizrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Argon-Volumenstrom von $0.33\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. a): Direkt nach Trocknung bei 70 °C und $p \leq 10^{-3}\text{ mbar}$, b): Nach einer Woche Lagerung in der Glovebox, c): Nach erneuter Trocknung bei 150 °C und $p \leq 10^{-3}\text{ mbar}$.

Beim Vergleich der Proben fällt auf, dass die mittlere Probe deutlich Wasser adsorbiert hat. Der Massenanteil beträgt mindestens 2.50 %, wobei die Ionenströme darauf hinweisen, dass bereits bis 100 °C überwiegend Wasser bei der Probe freigesetzt wird, sodass von einem Wasser-Gewichtsanteil von bis zu 3.17 % ausgegangen werden kann. Die beiden anderen Proben zeigen bis 225 °C nur eine sehr geringe Wasserfreisetzung (ca. 0.10 %). Bei der dritten Probe ist ein deutlicher Gewichtsverlust bis 50 °C zu detektieren. Dieser wird vermutlich durch Diethylether, welcher aus der Atmosphäre der Glovebox stammt, verursacht.

Ein Tag vor den Messungen in Abb. 72 b) und c) wurde jeweils ein Komposit aus 1 M LiPF₆ in EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K thermoanalytisch vermessen. Aufgrund der unterschiedlichen Restfeuchte der Silica-Partikel kann hierdurch neben dem Einfluss der Silica-Partikel auf die thermisch induzierten Zersetzungsprozesse des Elektrolyten auch der Einfluss von Wasser bestimmt werden. In Abb. 73 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tab. 45: Prozentuale Massenverluste zu ausgewählten Temperaturbereichen für die in Abb. 72 vorgestellten thermoanalytischen Messungen sowie die jeweils verbliebenen Restmassen.

Temperaturbereich / °C	Massenverlust Abb. 72 a) / %	Massenverlust Abb. 72 b) / %	Massenverlust Abb. 72 c) / %
RT – 100	0.16	0.67	0.24
100 – 225	0.11	2.50	0.10
225 - 300	0.50	0.58	0.45
Restmasse:	99.23 %	96.25 %	99.21 %

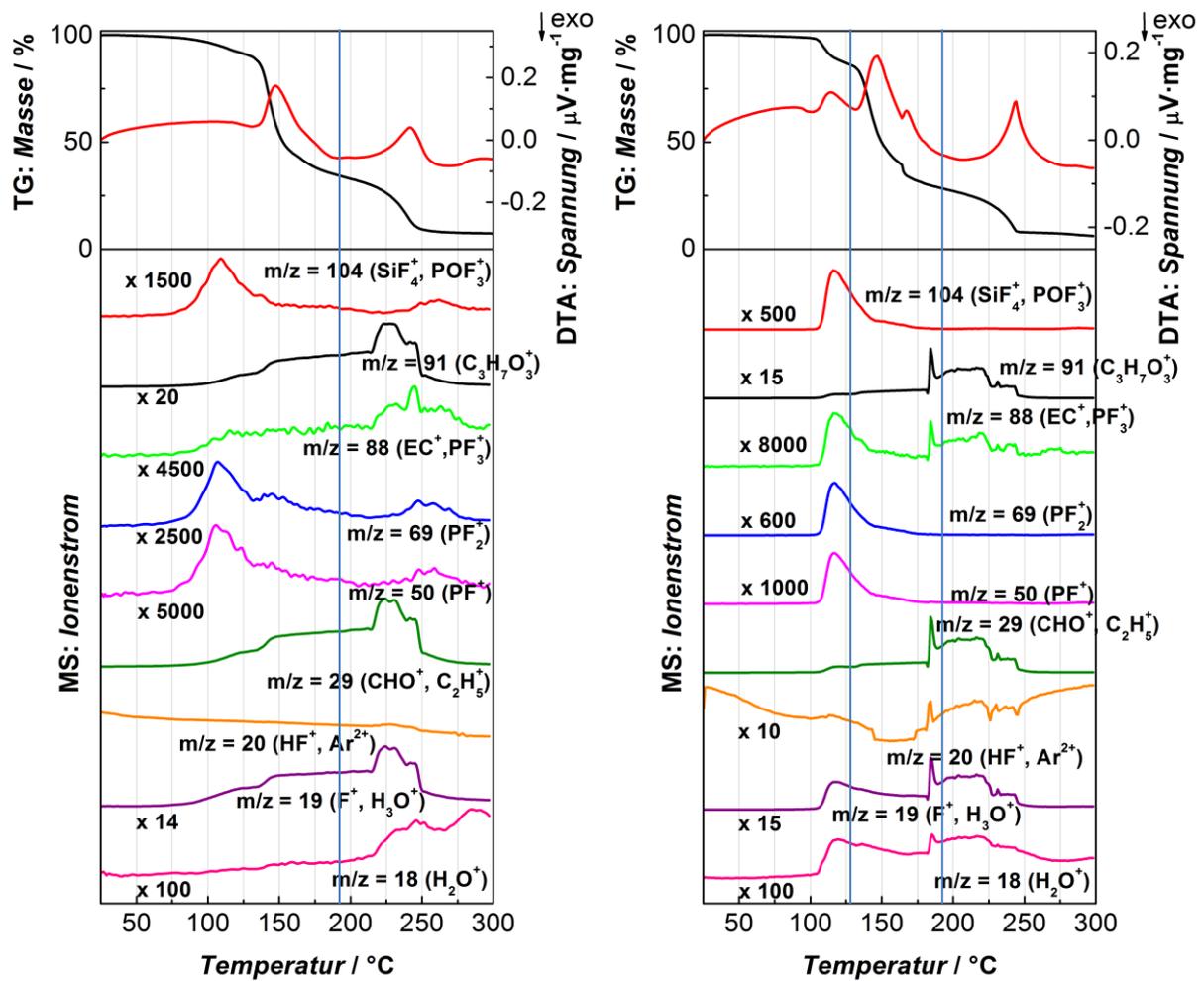


Abb. 73: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) von 1 M LiPF₆ EC/DEC 3:7 (nach Gew.) mit 5 % Mat. 4K bei einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ in einem Argon-Volumenstrom von 0.33 mL·s⁻¹. Mittels blauer Linie ist der Wendepunkt der TG zwischen den Gewichtsverluststufen eingezeichnet. Links: Restfeuchtes Silica (Abb. 72 b); Rechts: Nahezu vollständig getrocknetes Silica (Abb. 72 c).

Im Vergleich zum Elektrolyt ohne Silica (Abb. 71) weist der temperaturabhängige Verlauf der Thermogravimetrie für beide Silica-Komposit-Proben drei Massenverluststufen auf. Es ist eine weitere Massenverluststufe bei geringeren Temperaturen als die erste Massenverluststufe des silicafreien Elektrolyten festzustellen. Im Fall des unvollständig getrocknetem Silica ist diese Stufe allerdings nicht vollständig von der zweiten Massenverluststufe getrennt, sodass lediglich eine Onset-Temperatur für diese Stufe bestimmt werden konnte, aber kein Wendepunkt zur Trennung zwischen der ersten und zweiten Massenverluststufe. Im Falle des nahezu vollständig getrockneten Silicas konnte diese Trennung vorgenommen werden (Abb. 73 rechts). Der Verlauf der Ionenströme (insbesondere m/z 50, 69 und 104) deutet darauf hin, dass diese neue erste Massenverluststufe durch die Zersetzung des Lithiumhexafluorophosphats verursacht wird. Es wird somit deutlich, dass die Silica-Partikel die Zersetzung des Leitsalzes zu deutlich niedrigeren Temperaturen verschieben. Im Falle des nahezu vollständig getrockneten Silicas (Abb. 73 rechts) entspricht der Massenverlust der ersten Stufe ungefähr dem Massenanteil des Leitsalzes.

Tab. 46: Prozentuale Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen für die in Abb. 73 vorgestellte thermoanalytische Messung sowie die jeweils verbliebene Restmasse.

Temperaturbereich / °C	TG Δm (Abb. 73 links) / %	Temperaturbereich / °C	TG Δm (Abb. 73 rechts) Δm / %
RT – 192.1	65.6	RT – 126.7	13.6
192.1 - 300	27.0	126.7 – 189.2	57.4
		189.2 - 300	22.8
Restmasse:	7.4 %		6.2 %

Beim Betrachten der Massenverluste je Stufe (Abb. 73) fällt auf, dass bei beiden Proben mit Silica der Gewichtsverlustanteil der ersten Stufe (bzw. erster und zweite Stufe) im Vergleich zum silicafreien Elektrolyt verringert ist, obwohl ein Großteil der Lithiumhexafluorophosphatzersetzung zu geringeren Temperaturen verschoben ist und dadurch bereits in der ersten Stufe abläuft. Ursächlich hierfür ist vermutlich die Alkylphosphorfluoridat-Bildung durch die autokatalytische Abbaureaktion des Lithiumhexafluorophosphates mit dem Diethylcarbonat (siehe Abschnitt 2.2.4) und deren höhere Zersetzungstemperatur gegenüber der des DEC.^[145,229] Im Falle des unvollständig getrockneten Silicas ist davon auszugehen, dass diese Reaktion bereits wasserinduziert vor der Messung einsetzte, sodass der Anteil der Zersetzungsprodukte höher ist, als bei dem nahezu vollständig getrocknetem Silica. Bei diesem wird vermutlich die Hexafluorophosphatzersetzung ausschließlich durch die Silica-Grenzflächen und Temperatur induziert. Für das Vorliegen unterschiedlicher Zersetzungsprodukte bei der Probe mit restfeuchtem Silica vor der thermoanalytischen Messung spricht auch, dass die Leitsalzzersetzung bei dieser Probe über einen breiten Temperaturbereich vorliegt, während beim nahezu trockenen Silica die Leitsalzzersetzung als deutlich differenzierbare Massenverluststufe stattfindet.

Diese Bildung von Zersetzungsprodukten des DEC wird auch deutlich durch die intensiven Signale der Ionenströme m/z 18, 19, 29 und 91 bei Temperaturen oberhalb von 200 °C (insbesondere für das restfeuchte Silica). Des Weiteren ist aufzuführen, dass die Ionenfragmente m/z 88 und 91 auch für $(C_2H_4O)_2^+$ und $FC_2H_4OC_2H_4^+$ stehen können, welche typische Fragmente für Oligoethylenoxid mit Alkylfluorid-Endgruppe sind. Dieses kann als Abbauprodukt aus dem Ethylencarbonat entstanden sein (siehe Abschnitt 2.2.4).^[145,229] Auffällig ist außerdem das veränderte Intensitätsverhältnis des Ionenstroms m/z 88 gegenüber m/z 50 beim Vergleich der Probe mit unvollständig getrocknetem Silica gegenüber dem silicafreien Elektrolyt. Auch hier ist die Polymerisation des EC mit der dadurch vermehrten Bildung des Ionenfragmentes m/z 88 als Begründung anzuführen.

Die jeweiligen Restmassen von 7.4 bzw. 6.2 % haben aufgrund der geringen Massen keine Strukturaufklärende Analytik ermöglicht. Aufgrund der Breite an möglichen Reaktionen ist die Vergleichsrechnung des Mengenanteils aus Lithiumcarbonat (Zersetzungsprodukt des Leitsalz) und Silica mit 7.9 % nur als Orientierungswert zu betrachten. Dieser deutet allerdings daraufhin, dass in beiden Fällen Silica zersetzt wurde. Im Fall der vollständig getrockneten Probe scheint dieses stärker aufzutreten als bei der restfeuchten Probe. Dieses lässt sich durch den unterschiedlichen Wassergehalt erklären, sodass in der vollständig getrockneten Probe eine Flusssäurebildung in erster Linie auf der Silica-Oberfläche mit Silanolgruppen erfolgt, sodass diese direkt den Silica-Partikel angreifen kann, während im Falle der restfeuchten Partikel die Leitsalzzersetzung bereits in der Elektrolytlösung erfolgt.

Die signifikanten Temperaturpunkte der Thermogravimetrie (Tab. 47) weisen keine weiteren signifikanten Veränderungen gegenüber der Analyse des silicafreien Elektrolyten auf. Im direkten Vergleich zwischen den Silica-Elektrolyt-Kompositen wird ein niedrigerer Onset für die erste und dritte Massenverluststufe bei dem restfeuchten Silica deutlich. Ursächlich ist hierfür vermutlich ebenfalls die bereits durch Wasser induzierte Leitsalzzersetzung vor Beginn der Messung.

Tab. 47: Temperaturen zu charakteristischen Werten der Thermogravimetrie (Abb. 73).

	Abb. 73 links / °C	Abb. 73 rechts / °C
Onset erste Stufe	94.5	104.8
Onset zweite Stufe	134.4	135.2
Onset dritte Stufe	226.8	233.2
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	-	126.7
Wendepunkt zwischen zweiter und dritter Stufe	192.1	189.2
T 50 % Massenverlust der ersten und zweiten Stufe	144.2	142.4

Die Verschiebung des Onsets der ersten Massenverluststufe durch die Leitsalzzersetzung wird auch deutlich beim Betrachten der Ionenströme, welche für die Hexafluorophosphatzersetzung charakteristisch sind (m/z 50, 69 und 104). Bei diesen Ionenströmen ist eine Onset-Temperaturverschiebung von 12 bis 20 °C zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zum nahezu vollständig getrockneten Silica festzustellen (siehe Tab. 48).

Tab. 48: Onset für die Zersetzung von Hexafluorophosphat typischer Ionenströme.

m/z	Abb. 73 links / °C	Abb. 73 rechts / °C
50	80.5	100.5
69	84.7	98.6
104	74.6	96

Durch die thermoanalytischen Messungen wurde nachgewiesen, dass Silica die Zersetzung von Lithiumhexafluorophosphat begünstigt, sodass diese bereits im Bereich um 100 °C einsetzt. Außerdem wurde die kritische Rolle von adsorbiertem Wasser am Silica deutlich, welches die Leitsalzzersetzung massiv begünstigt und vermutlich bereits bei Raumtemperatur einsetzt. Diese Messungen bestätigen bereits publizierte Modelle zur Lithiumhexafluorophosphat-Zersetzung durch Wasser bzw. Silica-Oberflächen, welche in Kap. 2.2.4 vorgestellt werden.^[145,146]

5.4 Silica-Additiv in IL-basiertem Elektrolyt

In einem weiteren Kooperationsprojekt mit der Justus-Liebig-Universität Gießen wurden Silica-Materialien einer Mischung aus 15 % Lithiumtetrafluorosulfonimid in Butylmethylpyrrolidinium-Tetrafluorosulfonimid zugesetzt und deren Einfluss unter anderem auf die Leitfähigkeit sowie Viskosität untersucht.^[120,230] Bei den ionischen Funktionalisierungen MeIm und MePy wurden hierfür die Chlorid-Anionen gegen Tetrafluorosulfonimid-Anionen getauscht.

Wie bereits im Abschnitt 2.2.1.2 beschrieben, erfüllen Elektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten viele Anforderungen in Bezug auf die Sicherheit. Allerdings weisen derartige Elektrolyte auf Grund der Komplexierung der Lithium-Ionen eine relativ niedrige Leitfähigkeit auf. Durch Zusatz von Silica-Materialien sollte diese Komplexierung verringert werden, sodass höhere Leitfähigkeiten resultieren.

5.4.1 Einfluss auf die Leitfähigkeit

In Abb. 74 links sind die vom Kooperationspartner bestimmten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des Silica-Anteils für nicht funktionalisierte Silica-Materialien dargestellt. Für das Material 5 ist eine annähernd lineare Abnahme in Abhängigkeit vom Silica-Gewichtsanteil festzustellen. Je 2.5 % Silica-Gewichtsanteil wird die Leitfähigkeit um 17 % verringert. Es kann lediglich bis zu einem Gewichtsanteil von 5 % Material 5 in Bezug auf die Leitfähigkeit untersucht werden, da das Gemisch bei diesem Silica-Anteil bereits stark pastös wird. Obwohl sich die Materialien 4M und 4K lediglich in ihrer Aufarbeitung unterscheiden (gemörsert gegenüber gemahlen (siehe Abschnitt 5.1.2.3), sind die bestimmten Leitfähigkeiten in Abhängigkeit des Silica-Anteils drastisch unterschiedlich. Für das Material 4K wird eine kontinuierliche Leitfähigkeitsabnahme mit zunehmendem Silica-Anteil, welche größer ist, als nach der Maxwell-Gleichung erwartet wurde, festgestellt. Bei einem Gewichtsanteil von 10 % liegt die relative Leitfähigkeit bei nur noch 0.7.

Bei dem Material 4M ist dagegen bis zu einem Silica-Anteil von 7.5 % eine geringe Leitfähigkeitszunahme um ca. 3 % zu beobachten. Bei einem Silica-Gewichtsanteil von 10 % kann eine Leitfähigkeitsabnahme zu Werten, die mittels Maxwell-Gleichung prognostiziert wurden, festgestellt werden (relative Leitfähigkeit von 0.92).

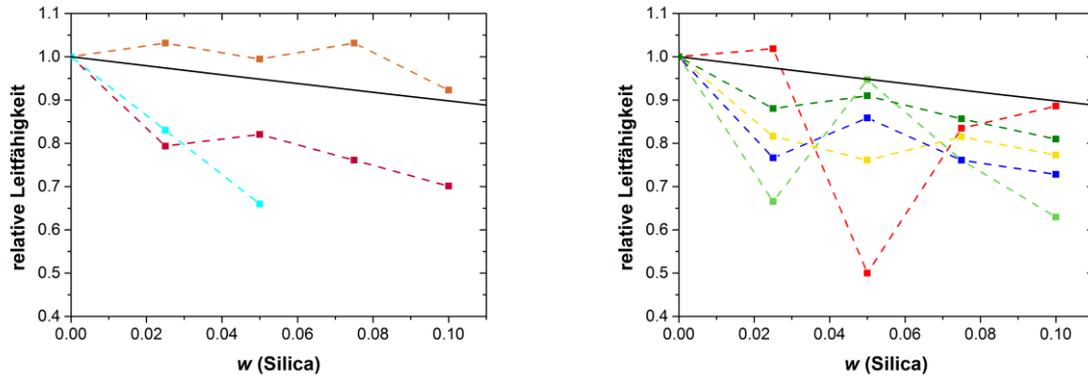


Abb. 74: Vom Kooperationspartner bestimmte Leitfähigkeit bei 25 °C in Abhängigkeit des Silica-Anteils.^[120,230] Links: Unfunktionalisierte Silica - Mat. 4M, Mat. 4K und Mat. 5. Rechts: Funktionalisierte Silica - MeIm, SOLi, Me, NH2 und MePy. Als schwarze Linie ist die nach Maxwell erwartete Leitfähigkeitsreduktion dargestellt.^[134]

Als weiteres wurden Oberflächen modifizierte Silica-Partikel ebenfalls hinsichtlich des Einflusses auf die Leitfähigkeit untersucht. In Abb. 74 rechts sind die vom Kooperationspartner bestimmten Ergebnisse dargestellt. Für die Materialien Me, NH2 und SOLi ist jeweils bereits bei 2.5 % Silica-Anteil eine deutliche Reduktion der Leitfähigkeit, welche höher ist als mittels Maxwell-Gleichung zu erwarten ist, festzustellen. Für die höheren Silica-Gewichtsanteile ist keine weitere bzw. nur eine geringe Reduktion zu beobachten, wobei auch hier sämtliche Leitfähigkeiten geringer sind, als mittels Maxwell-Gleichung erwartet wurde.

Für die beiden kationischen Funktionalisierungen MePy und MeIm stechen ebenfalls die Leitfähigkeiten für 2.5 % Silica heraus. Bei MePy ist eine massive Reduktion um ca. 35 % festzustellen. Bei höheren Silica-Anteilen ist dagegen eine lineare Abnahme von 0.95 auf 0.63 zu beobachten. Für das Material MeIm wurde hingegen eine geringe Leitfähigkeitssteigerung bei einem Silica-Anteil von 2.5 % bestimmt. Zu einem Anteil von 5 % wird die Leitfähigkeit allerdings um ca. 50 % verringert. Zu höheren Silica-Anteilen hin steigt die Leitfähigkeit wiederum und liegt im Bereich der Werte für die anderen Funktionalisierungen.

Die deutliche Unstetigkeit des Verlaufs der Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Silica-Anteils, bei dem System Lithiumtetrafluorosulfonimid und Butylmethylpyrrolidinium-Tetrafluorosulfonimid, insbesondere für die funktionalisierten Materialien, deutet auf einen weiteren Effekt, welcher bisher nicht berücksichtigt wurde. Vorstellbar ist hier insbesondere die Dispersionstechnik zur Herstellung der Komposite. Der massive Leitfähigkeitsunterschied zwischen den Materialien 4M und 4K deutet ebenfalls darauf. Durch das Behandeln mittels Kugelmühle verfestigen sich die Agglomerate zu Aggregaten, welche beim Herstellen des Elektrolyt-Komposits nicht aufgebrochen werden können (siehe Abschnitt 5.1.2.3). Durch die unterschiedliche Form und Größe dieser Aggregate kann es zu Einflüssen auf die Leitfähigkeit kommen, welche den Einfluss des Mengenanteils, oder der Oberflächenfunktionalisierung übersteigen. Die Dispersionstechnik bei der Herstellung des Komposit-Elektrolyts ist deutlich energieärmer als der Energieeintrag durch die Kugelmühle, sodass diese die gebildeten Aggregate nicht mehr aufbrechen kann.

Da die funktionalisierten Silica ebenfalls mittels Kugelmühle nachbehandelt wurden, kann geschlussfolgert werden, dass insbesondere die ionischen Oberflächen-Funktionalisierungen einen potentiell positiveren Einfluss auf die Leitfähigkeit haben, als die reine Silica-Oberfläche.

Beim Vergleich der Systeme carbonat-basiert gegenüber ionischer Flüssigkeit, kann festgestellt werden, dass die relative Leitfähigkeit bei der ionischen Flüssigkeit mit zunehmendem Silica-Anteil deutlich stärker reduziert wird. Neben den komplett unterschiedlichen Ladungstransportmechanismen kann dieses ebenfalls durch die unterschiedliche Dispersionstechnik aber auch durch die unterschiedlichen Versuchsaufbauten erklärt werden. Allerdings sticht bei beiden Systemen das Material 4M heraus, bei dem ein nahezu konstanter Leitfähigkeitsverlauf in Abhängigkeit des Silica-Anteils festgestellt werden konnte. Eine Erklärung ist hierfür die starke Agglomerat-Bildung, welches ggf. ein Aufquellen erlaubt, ohne, dass das Netzwerk zwischen den Partikeln vollständig aufgebrochen wird. Während bei den Mat. 4K die Aggregate so stark verfestigt sind, dass diese beim Dispergieren nicht gelockert werden können. Daneben wird die hohe Silanolgruppendichte des Materials 4 vermutlich ebenfalls den Ladungstransport begünstigen.

5.4.2 Einfluss auf die Viskosität

Neben der Leitfähigkeit wurde auch die jeweilige Viskosität der ionischen Flüssigkeit-Komposite vom Kooperationspartner bestimmt. In Abb. 75 sind die bestimmten Viskositätswerte dargestellt.

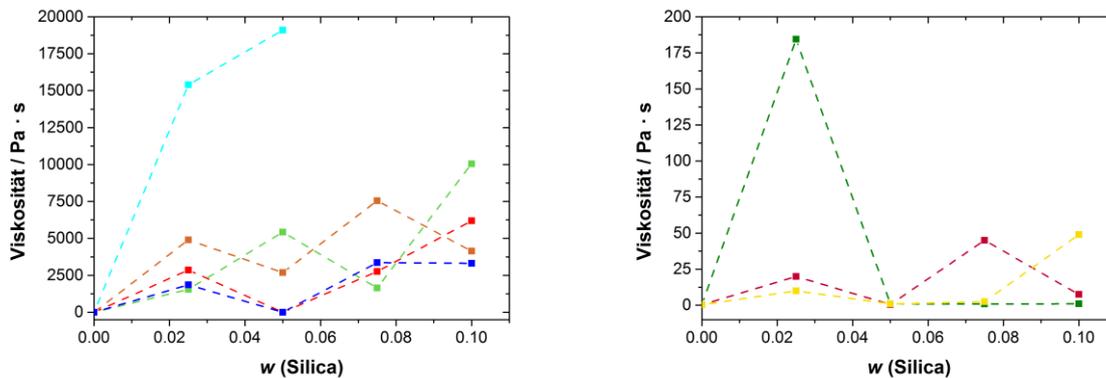


Abb. 75: Vom Kooperationspartner bestimmte Viskosität bei 25 °C in Abhängigkeit des Silica-Anteils.^[120] Links: Hochviskose Proben - Mat. 5, Mat. 4M, MeIm, NH2 und MePy. Rechts: Proben mit geringerer Viskosität - SOLi, Mat. 4K und Me.

Für alle Komposite ist eine Zunahme der Viskosität mit Zugabe des Silicas festzustellen. Allerdings ist kein klarer Trend zu erkennen. Als wesentliche Ursachen werden angeführt, dass sich die Probenhistorie geringfügig unterscheidet und ggf. ausgebildete Netzwerke zu instabil sind. Daher sind die bestimmten Werte eher als relative Werte zu betrachten.^[120] Die Ergebnisse für das Mat. 5 stechen hervor. Die Viskosität steigt hier extrem durch die Zugabe des Silica-Materials an. Dieses deckt sich mit der Beobachtung während der Präparation der Komposite.

Insgesamt lassen sich die Materialien in zwei Gruppen einteilen. Zum einen hochviskose Komposite (Abb. 75 links) und Proben mit geringerer Viskosität (Abb. 75 rechts).

Auffällig ist der Unterschied zwischen den Materialien 4M und 4K. Für das Material 4M wird eine deutliche höhere Viskosität (ca. Faktor 100) erhalten als für das Material 4K. Unter Berücksichtigung dessen, dass für das Material 4M ebenfalls deutlich höhere Leitfähigkeiten bestimmt wurden, ist dieses beachtenswert da, sofern der Leitfähigkeitsmechanismus vom Füllstoff unabhängig wäre, ein Viskositätsanstieg eine Leitfähigkeitsreduktion zur Folge hätte.^[120] Dieses unterstützt die These, dass Netzwerkeffekte zwischen den Partikeln, die nahezu konstante Leitfähigkeit ermöglichen.

Bei den oberflächenmodifizierten Partikeln ist für die Modifikationen SOLi und Me nur eine sehr geringe Steigerung der Viskosität mit Zugabe des Silicas zu beobachten. Ähnlich wie für die gemahlene Partikel (Mat. 4K), während bei den anderen drei Funktionalisierungen (NH₂, MeIm und MePy) ein Viskositätsanstieg im Wertebereich der gemörserten Silica-Partikel (Mat. 4M) zu beobachten ist. Dieses deutet daraufhin, dass es bei diesen Funktionalisierungen trotz der Behandlung mittels Kugelmühle zu stärkeren Netzwerkeffekten kommt. Bei den Leitfähigkeiten ist allerdings keine derartige Trennung zwischen den Funktionalisierungen zu beobachten. Daher kann geschlussfolgert werden, dass neben Netzwerk-Effekten auch die Partikeloberflächen-Modifizierung für einen Einfluss auf die Leitfähigkeit entscheidend sind. Diese Gruppierung koinzidiert hingegen mit der, welche bei den Zetapotential-Messungen erhalten wurde (Kap. 5.2.5). Während bei den Proben MePy, MeIm und NH₂ das Zetapotential bei neutralem pH-Wert stark positiv ist, ist es bei dem Mat. 4K schwach negativ und für die Proben Me und SOLi stark negativ. Es ist daher zu vermuten, dass die kationische Oberflächenmodifizierung Netzwerk-Effekte begünstigt, während die anionischen Modifizierungen diesem eher entgegenwirken.

Im Wesentlichen stehen diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit jüngeren Beobachtungen zu einem anderen Silica-IL-System.^[231] Bei diesem wurde zwar eine Reduktion der Leitfähigkeit durch Zugabe der Silica zu beobachten, allerdings ist die Reduktion der Lithium-Überföhrungszahl deutlich geringer als die Interaktion zwischen Silica und Leitsalz.^[231] Letztere Wechselwirkung kann als Ursache für eine Viskositätssteigerung angenommen werden.

5.5 Polyurethan

5.5.1 Einleitung

Ein Ziel dieser Arbeit ist es Silica-Partikel kovalent in eine Polymermatrix einzubinden (vgl. Kap. 3), welche dann mit dem Flüssigelektrolyten aufgequollen werden kann, sodass keine Sedimentationsprozesse stattfinden und die Komposit-Herstellung erleichtert wird. Gleichzeitig sollten weiterhin Grenzflächeneffekte durch die Silica-Partikel mit dem Leitsalz stattfinden können und dadurch den Ladungstransport positiv beeinflussen.

Hierfür wurde nach einem Polymer gesucht, welches zum einen porös, zum anderen aber gut quellfähig ist. Durch die Porosität wurde sich eine gute Dimensionsstabilität zwischen trockenem und gequollenem Polymer versprochen. Außerdem sollte das Polymer im Idealfall selbst bereits einen positiven und mindestens keinen negativen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Die erstellten Membranen sollten außerdem freitragend sein.

Als Polymersystem, welches diese Ansprüche erfüllt, wurde Polyurethan ausgewählt. Als Grundsystem wurde ein ternäres System gewählt, welches in Anlehnung an die Quellen ^[232] und ^[233] erarbeitet wurde. Neuere Systeme sind dem in dieser Arbeit angewandten sehr ähnlich.^[234,235] Dieses System besteht aus einem linearen Polyethylenglykol (PEG), Glycerol Ethoxylat und Hexamethylendiisocyanat (HDI). Das lineare PEG sollte für eine hohe Quellfähigkeit sorgen. Glycerol Ethoxylat diente der Quervernetzung und Hexamethylendiisocyanat wurde zur Urethanbildung eingesetzt. Außerdem wurde ein Überschuss an Isocyanat verwendet, um eine zusätzliche Quervernetzung durch die Urethan-Gruppen zu erreichen. In Abb. 76 sind die Molekülstrukturen der jeweiligen Ausgangsstoffe dargestellt.

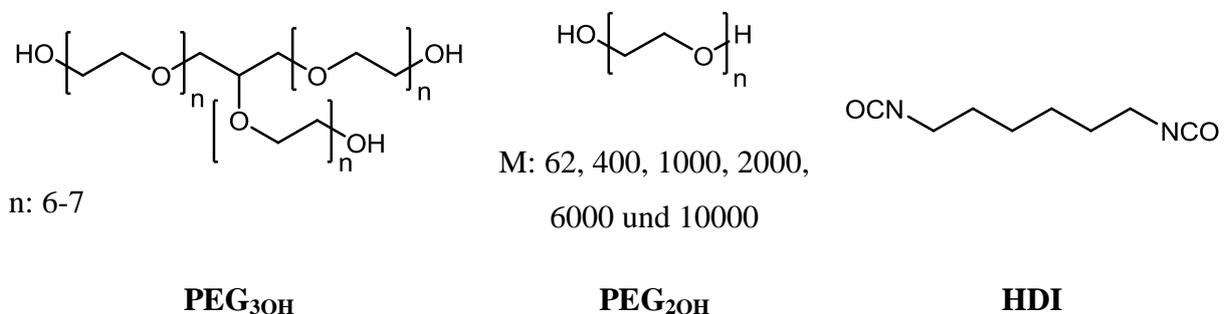


Abb. 76: Molekülstrukturen und Benennung der Ausgangsstoffe.

Um den Einfluss der Silica-Partikel bestimmen zu können, war es notwendig, das System ohne Silica zu charakterisieren und zu optimieren. Hierfür wurden jeweils drei Faktoren variiert. Der Anteil an linearem Polyol, das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis sowie das Molekulargewicht des linearen Polyols (von Ethylenglykol bis hin zu PEG-10000). Abb. 77 a) & b) zeigen die Stoffmengen zusammensetzungen des ternären Systems. Deutlich wird hierbei, dass bei der Variation des Molekulargewichtes jeweils ein identisches Stoffmengen-Verhältnis gewählt wurde. Für die genauen Zusammensetzungen siehe Abschnitt 9.2.8. Aufgrund der Variation des Molekulargewichtes der linearen PEG-Komponente werden die Massenanteile drastisch variiert. In Abb. 77 c) wird dieses deutlich.

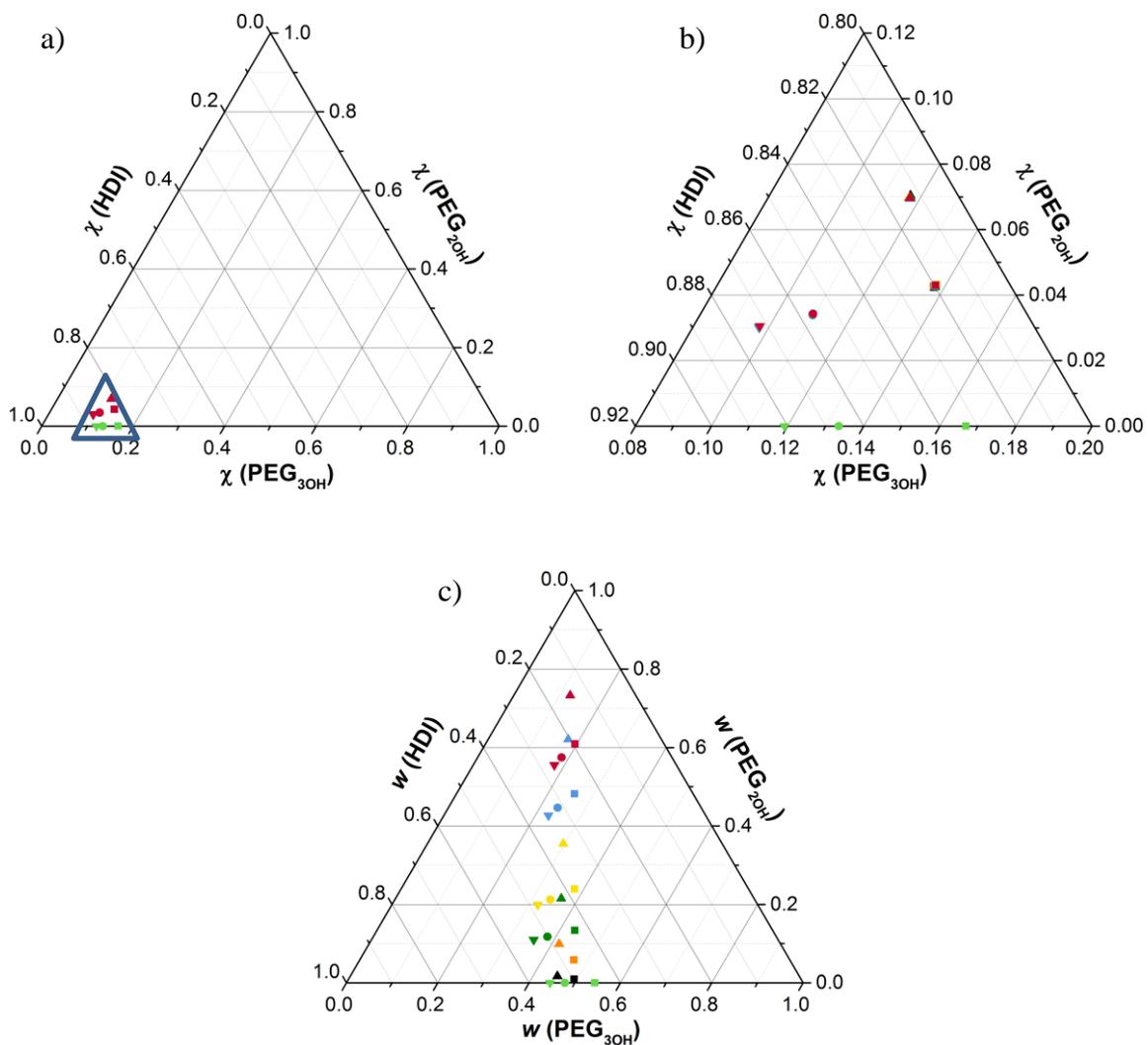


Abb. 77: Zusammensetzung der Polyurethanproben. a): Ternäres Stoffmengen-Diagramm über den vollständigen Bereich; b): Vergrößerte Darstellung des „Arbeitsfeldes“ (markierter Ausschnitt in a); c): Ternäres Stoffmassen-Diagramm. Die Farbe steht für die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Die Proben werden nach folgendem Schema benannt: PUR-*Molekulargewicht des linearen PEG-Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis* und ggf. ein + für die Proben mit einem erhöhtem Anteil an linearem PEG. In Tab. 49 wird eine Übersicht der Proben sowie deren Bezeichnung dargestellt.

Tab. 49: Benennung der Polyurethanproben.

Probenname	Lineare Ethylenglykol-Komponente	Stoffmengenverhältnis lineare Ethylenglykol Komponente zu Glycerol Ethoxylat	Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis
PUR-0-3.3	-	0	3.3
PUR-0-4.3	-	0	4.3
PUR-0-4.9	-	0	4.9
PUR-62-3.3+	Ethylenglykol	0.60	3.3
PUR-62-3.3	Ethylenglykol	0.31	3.3
PUR-400-3.3+	PEG-400	0.60	3.3
PUR-400-3.3	PEG-400	0.31	3.3
PUR-1000-3.3+	PEG-1000	0.60	3.3
PUR-1000-3.3	PEG-1000	0.31	3.3
PUR-1000-4.3	PEG-1000	0.31	4.3
PUR-1000-4.9	PEG-1000	0.31	4.9
PUR-2000-3.3+	PEG-2000	0.60	3.3
PUR-2000-3.3	PEG-2000	0.31	3.3
PUR-2000-4.3	PEG-2000	0.31	4.3
PUR-2000-4.9	PEG-2000	0.31	4.9
PUR-6000-3.3+	PEG-6000	0.60	3.3

5 Ergebnis und Diskussion - 5.5 Polyurethan

Probenname	Lineare Ethylenglykol-Komponente	Stoffmengenverhältnis lineare Ethylenglykol Komponente zu Glycerol Ethoxylat	Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis
PUR-6000-3.3	PEG-6000	0.31	3.3
PUR-6000-4.3	PEG-6000	0.31	4.3
PUR-6000-4.9	PEG-6000	0.31	4.9
PUR-10000-3.3+	PEG-10000	0.60	3.3
PUR-10000-3.3	PEG-10000	0.31	3.3
PUR-10000-4.3	PEG-10000	0.31	4.3
PUR-10000-4.9	PEG-10000	0.31	4.9

Sämtliche Proben wurden mittels Infrarot-Spektroskopie, Röntgenpulverdiffraktometrie, dynamischer Differenzkalorimetrie und 1-Butanol-Sorption charakterisiert. Zusätzlich wurden ausgewählte Proben mittels simultaner massenspektroskopisch gekoppelter Thermoanalyse analysiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt.

5.5.2 Untersuchung mittels Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie ist eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung von Polyurethanen.^[149,150,234,236–238] Mit dieser Methode können sowohl Rückschlüsse auf die Art der Vernetzung als auch auf das Vorliegen von Wasserstoffbrücken-Bindungen erfolgen. Entscheidend ist hierfür der Wellenzahlbereich von 1500 bis 1750 cm^{-1} , in dem die Banden für Carbonylgruppen-Valenz-Streckschwingungen, N-H-Deformationsschwingungen und für die CHN-Gruppen-Schwingung (Amid II) liegen.

In Abb. 78 sind die IR-Spektren der Proben mit einem Isocyanat-Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis von 3.3 exemplarisch dargestellt. Die anderen Proben zeigen eine ähnliche Abhängigkeit und sind daher im Anhang dargestellt (siehe Kap. 12.1). Im Wellenzahlbereich zwischen 3200 und 3500 cm^{-1} liegen Banden der NH-, NH_2 -Valenzschwingung und O-H-Valenzschwingungen. Aufgrund der hohen Reaktivität von Hydroxylgruppen mit Isocyanat kann davon ausgegangen werden, dass primär NH- und NH_2 -Valenzschwingungen in diesem Bereich vorliegen. NH-Gruppen sind in Form von Urea, Urethan, Biuret und Allophanat-Gruppen zu erwarten (siehe Abschnitt 4.6). Primäre Amin-Gruppen sind aufgrund der Reaktion des Isocyanats mit Wasser möglich. Eine Wasserstoffbrücken-Bindung hat bei den NH-Valenzschwingungen eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen zur Folge.

Beim Betrachten des summierten Signals in diesem Bereich ist festzustellen, dass dieser Peak mit zunehmendem Molekulargewicht des linearen PEGs schmaler wird und auch zu höheren Wellenzahlen verschoben wird, insbesondere bei den Proben mit PEG-6000 und 10000. Dieses deutet darauf, dass in diesen Proben vermutlich signifikante Mengen an primären Amin-Gruppen vorliegen und die NH-Gruppen zu einem größeren Anteil nicht via Wasserstoffbrücken-Bindungen gebunden sind. Dieses kann damit erklärt werden, dass der Anteil an Isocyanat in diesen Proben sehr gering ist und dadurch die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Isocyanat-Gruppen mit vorhandenen Urethan oder Urea-Gruppen reagieren, drastisch reduziert ist. Des Weiteren deutet dieser Effekt darauf, dass der Anteil Wasserstoffbrücken-gebundener NH-Gruppen abnimmt. Diese beiden Trends sind jeweils auch mit zunehmenden Isocyanat-Anteil je linearer PEG-Komponente zu beobachten (siehe Abb. 78 b).

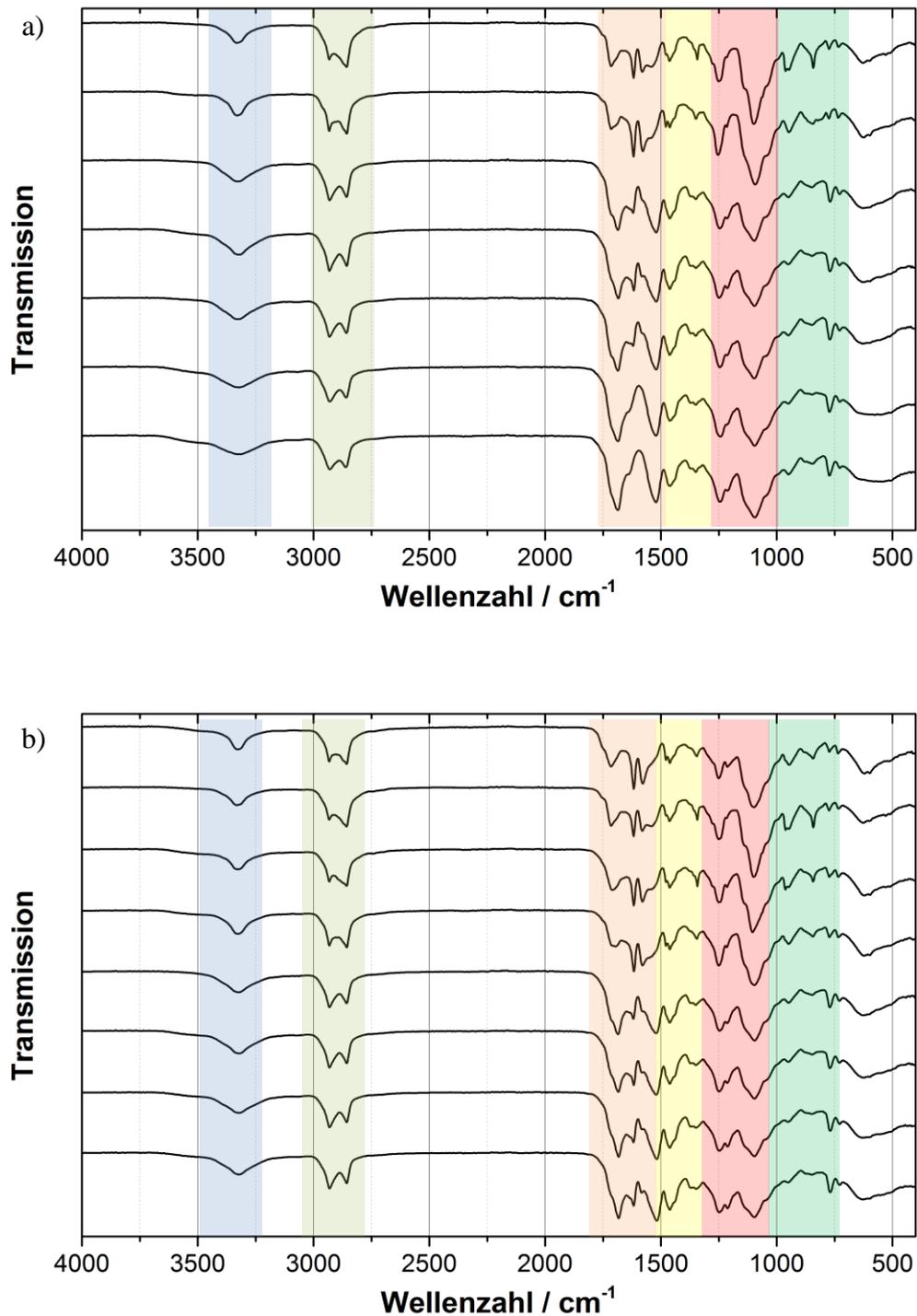


Abb. 78: AT-FT-IR-Spektren ausgewählter Proben. a): PUR-3.3 mit aufsteigendem Molekulargewicht des linearen PEG. Von unten nach oben aufsteigend: Ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG 10000. b): PUR-1000 und PUR-10000 mit unterschiedlichem Isocyanat-Hydroxylgruppen-Verhältnis PUR-10000 oben PUR-1000 darunter, jeweils in der Reihenfolge von oben nach unten: 3.3+, 3.3, 4.3 und 4.9.

Tab. 50: Schwingungszuordnung der in Abb. 78 markierten Wellenzahlbereiche.

Wellenzahlbereich / cm^{-1}	Mögliche Banden ^[149,150,239,240]
3200 – 3500	ν_{as} & ν_{s} NH_2 , ν NH , ν OH
2800 – 3000	ν_{as} & ν_{s} CH_2
1500 – 1750	ν CO , δ NH_2 , gekoppelt δ NH und ν CN , Amid I (Urethan und Urea), Amid II (Urethan)
1300 - 1500	Amid II (Urea), Amid III, δ CH_2 , ω CH_2
1000 – 1300	ν_{as} C-O-C , τ CH_2 , ν CC , ν CO
700 - 1000	Amid IV, V und VI, ω NH_2 , ν_{s} C-O-C , ν CO , ρ CH_2

Der Bereich zwischen den Wellenzahlen 2800 bis 3000 cm^{-1} ist typisch für CH_2 -Valenzschwingungen. Mit zunehmendem Molekulargewicht der linearen PEG-Komponente ist eine Intensitätszunahme der Bande um 2860 cm^{-1} zu beobachten und mit zunehmendem Isocyanat-Anteil ist eine Intensitätszunahme der Bande um 2930 cm^{-1} festzustellen. Dieses ist durch das veränderte Massenverhältnis von Hexylketten (aus dem HDI) zu Ethylengruppen (aus den PEGs) zu erklären. Der Bereich zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} ist charakteristisch für die Vernetzungszusammensetzung der Urethane und wird nachfolgend im separaten Kap. 5.5.2.1 näher betrachtet. In dem Wellenzahlbereich von $1300 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ liegen die Amid-II-Bande von Harnstoffgruppen (Urea) sowie die CH_2 -Biege- und Wipp-Schwingung. Bei der Amid-II-Bande (um 1450 cm^{-1}) sind keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Die CH_2 -Schwingungsbanden werden dagegen mit zunehmendem Molekulargewicht deutlich schärfer und intensiver. Innerhalb der Polyurethane eines linearen PEGs (z.B. PUR-10000) zeigen die Proben 3.3 die intensivsten Banden und die Proben 4.9 und 3.3+ diejenigen mit der geringsten Intensivität. Diese Banden bzw. deren Schärfe sind charakteristisch für den kristallinen PEG-Anteil.^[240] Somit deutet der Verlauf dieser Banden darauf, dass die Proben PUR-6000 und PUR-10000 einen signifikanten kristallinen PEG-Anteil aufweisen, welcher in der Probe PUR-3.3 jeweils am höchsten ist.

Zwischen 1000 und 1300 cm^{-1} liegen neben den Amid-III-Banden Valenzschwingungen der Ether- und Urethan-C-O-C-Gruppen. Daneben liegen in diesem Bereich auch die C-C-Streckschwingung und CH_2 -Drehschwingung. Die veränderten Signalintensitäten in den Spektren können in erster Linie durch die veränderten Massenverhältnisse, insbesondere zwischen PEG und HDI erklärt werden. Die Schärfe und Intensität der Bande bei 1280 cm^{-1} (CH_2 -Drehschwingung) und bei 1060 cm^{-1} deuten ebenfalls auf kristalline Anteile bei den Proben PUR-6000 und 10000.^[240] Allerdings werden diese durch CC-Valenzschwingungen der Isocyanat-Komponente überlagert.

In dem Wellenzahlbereich zwischen 700 und 1000 cm^{-1} sind weitere Schwingungen der Amid wie auch C-O-C und CH_2 -Gruppen festzustellen. Die Intensität dieser Banden verändert sich wie bei den vorher vorgestellten Banden in Abhängigkeit des Isocyanat-Massenanteils. Hervorzuheben ist die Bande bei 840 cm^{-1} , welche sich zusammensetzt aus der C-O-Streckschwingung und der CH_2 -Schaukelschwingung. Auch diese Bande ist charakteristisch für kristalline PEG-Domänen.^[240] Bei dieser Bande ist die gleiche Abhängigkeit, wie sie zuvor für die CH_2 -Biege- und Wipp-Schwingungen beschrieben wurde, festzustellen.

5.5.2.1 Analyse der Vernetzungsgruppen

Wie zuvor angesprochen ist der Wellenzahlbereich zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} signifikant für die Vernetzung von Polyurethan-Harnstoff-Polymeren. Ning *et al.* erstellten zum quantitativen Charakterisieren derartiger Polymere eine Methode, um Infrarot-Spektren annähernd quantitativ auszuwerten (siehe Abschnitt 4.6).^[168] Da bei den Polymeren die Massenanteile jeweils variiert wurden und zusätzlich eine Bande durch Amin-Gruppen in diesem Wellenzahlbereich vorliegt, wurde dieses Verfahren nicht auf die Fläche einer einzelnen Banden-Gruppe bezogen, sondern auf die Fläche aller Banden in diesem Bereich. Hierdurch kann eine Aussage über die relative Zusammensetzung der hergestellten Polyurethane getroffen werden.

Es wurde an neun fixierten Wellenzahlen jeweils ein Gauß-Fit durchgeführt und mittels der Methode kleinster Fehlerquadrate ein Fit-Optimum gesucht. In Tab. 51 werden die zu den jeweiligen Peak-Positionen zugeordneten Schwingungen vorgestellt.

Tab. 51: Schwingungszuordnung der Banden im Wellenzahlbereich von 1500 – 1750 cm⁻¹.

Wellenzahl / cm ⁻¹	Zugeordnete Schwingung ^[169,239,241–244]
1750	ν CO (freie Urethan-Gruppen)
1712	ν CO (Allophanat und ungeordnete wasserstoffbrückengebundene Urethane)
1685	ν CO (geordnete wasserstoffbrückengebundene Urethan-Gruppen) und ν CO (freie Harnstoff-Gruppen)
1660	ν CO (Harnstoff-Gruppen mit elektronenziehenden Bindungen, z.B. Biuret und ungeordnete wasserstoffbrückengebundene Harnstoffe)
1635	ν CO (geordnete wasserstoffbrückengebundene Harnstoff-Gruppen)
1618	δ NH ₂ (wasserstoffbrückengebundene Amine)
1580	δ NH ₂ (freie Amine)
1550	Amid II (Urethan-Gruppen, überwiegend δ NH)
1515	Amid II (primär wasserstoffbrückengebundene Urethane, gekoppelte δ NH und ν CN)

In Abb. 79 sind exemplarisch die angepassten Näherungen für die Proben PUR-2000 dargestellt. Im Anhang befinden sich sämtliche Fit-Daten (s. Kap. 12.1). Es ist eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Verlauf der kumulativen Fits und dem gemessenen Spektrum festzustellen.

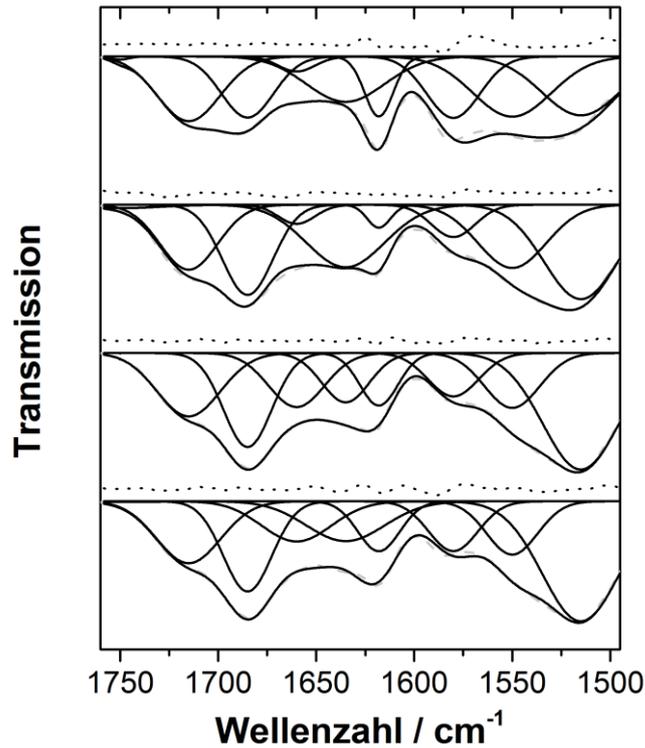


Abb. 79: Fit-Daten für die Proben PUR-2000-3.3+, 3.3, 4.3 und 4.9 (von oben nach unten). Als durchgezogene Linie jeweils die einzelnen Gauß-Fits, sowie die daraus errechnete kumulative Kurve. Als gestrichelte Linie ist das Originalspektrum hinterlegt. Die gepunktete Kurve über den Fits stellt die Differenz zwischen den kumulativen Fit-Daten und dem gemessenen Spektrum dar.

Da die Banden insgesamt primär durch die Isocyanat-Gruppen verursacht werden und die Proben des Gesamtgewichts betreffend annähernd konstant gehalten wurden, ist beim Verlauf der Gesamtfläche der Banden in Abhängigkeit der Isocyanat-Konzentration ein annähernd proportionaler Zusammenhang zu erwarten. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 80 untersucht.

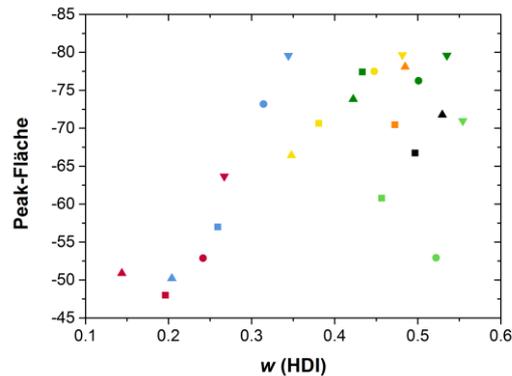


Abb. 80: Fläche der gefitteten Peaks im Verhältnis zur Isocyanat-Konzentration. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Außer bei den Proben PUR-62 und PUR-0 ist ein annähernd linearer Trend und somit eine Proportionalität festzustellen. Die Abweichungen sind primär dadurch zu erklären, dass die Intensität der Banden in unterschiedlichem Verhältnis zur jeweiligen Konzentration steht und insbesondere bei den Proben PUR-0 und PUR-62 keine Banden für primäre Amine festzustellen sind.

In Abb. 81 ist jeweils die Abhängigkeit der berechneten relativen Peak-Flächen für die Banden bei 1750, 1712 und 1685 cm^{-1} in Abhängigkeit von der Isocyanat-Konzentration dargestellt. Für den Peak bei einer Wellenzahl von 1750 cm^{-1} sticht die Probe PUR-10000-3.3+ heraus. Bei dieser Probe liegt somit ein deutlich erhöhter Anteil freier Urethan-Gruppen vor. Mit steigendem Isocyanat-Anteil ist eine weitere Abnahme dieser relativen Peak-Fläche nur noch in sehr geringem Maße festzustellen.

Für die relativen Flächen des Peaks bei einer Wellenzahl von 1712 cm^{-1} verlaufen die Werte in Abhängigkeit des Isocyanat-Anteils zwischen 0.08 und 0.2. Pro linearer Ethylenglykol-Komponente ist jeweils eine Abnahme der relativen Peak-Fläche mit zunehmendem Isocyanat-Anteil festzustellen. Allerdings ist dieser Trend nicht über den vollständigen Hartsegment-Anteil zu extrapolieren, somit kann davon ausgegangen werden, dass je linearer Ethylenglykol-Komponente der Anteil ungeordnet wasserstoffbrückengebundener Urethan-Gruppen abnimmt. Pro lineare Ethylenglykol-Komponente bei gleicher Stöchiometrie diese Werte aber im ähnlichen Bereich liegen. Es könnte daher geschlossen werden, dass dieser Effekt von der Stöchiometrie und nicht vom Massenanteil abhängt. Eine alternative Erklärung ist, dass mit zunehmendem Isocyanat-Anteil der Anteil an Allophanat-Gruppen zunimmt und dieses die Abnahme ungeordneter wasserstoffbrückengebundener Urethan-Gruppen ausgleicht.

Eine Zunahme der relativen Peak-Fläche mit zunehmendem Isocyanat-Anteil ist für den Peak bei der Wellenzahl 1685 cm^{-1} zu beobachten. Dieses deutet darauf, dass hierbei der Anteil geordneter wasserstoffbrückengebundener Urethan-Gruppen zunimmt. In Übereinstimmung mit dem beobachteten Verlauf für die relativen Peak-Flächen bei 1712 cm^{-1} kann somit davon ausgegangen werden, dass mit zunehmendem Isocyanat-Anteil ungeordnete wasserstoffbrückengebundene Urethan-Gruppen in Geordnete übergehen. Des Weiteren ist bei konstantem Polyol-Mengenverhältnis eine geringe Abnahme der relativen Peak-Fläche (1685 cm^{-1}) mit zunehmendem Isocyanat-Anteil zu beobachten, insbesondere bei den Proben mit kürzerer linearer Polyol-Komponente. Dieses lässt sich durch die gleichzeitige Abnahme freier Harnstoff-Gruppen, deren Carbonyl-Valenzschwingung ebenfalls in diesem Wellenzahl-Bereich liegt, erklären. Eine Intensitätszunahme bei Erhöhung des Hartsegment-Anteils berichtete auch Hood *et al.*^[245]

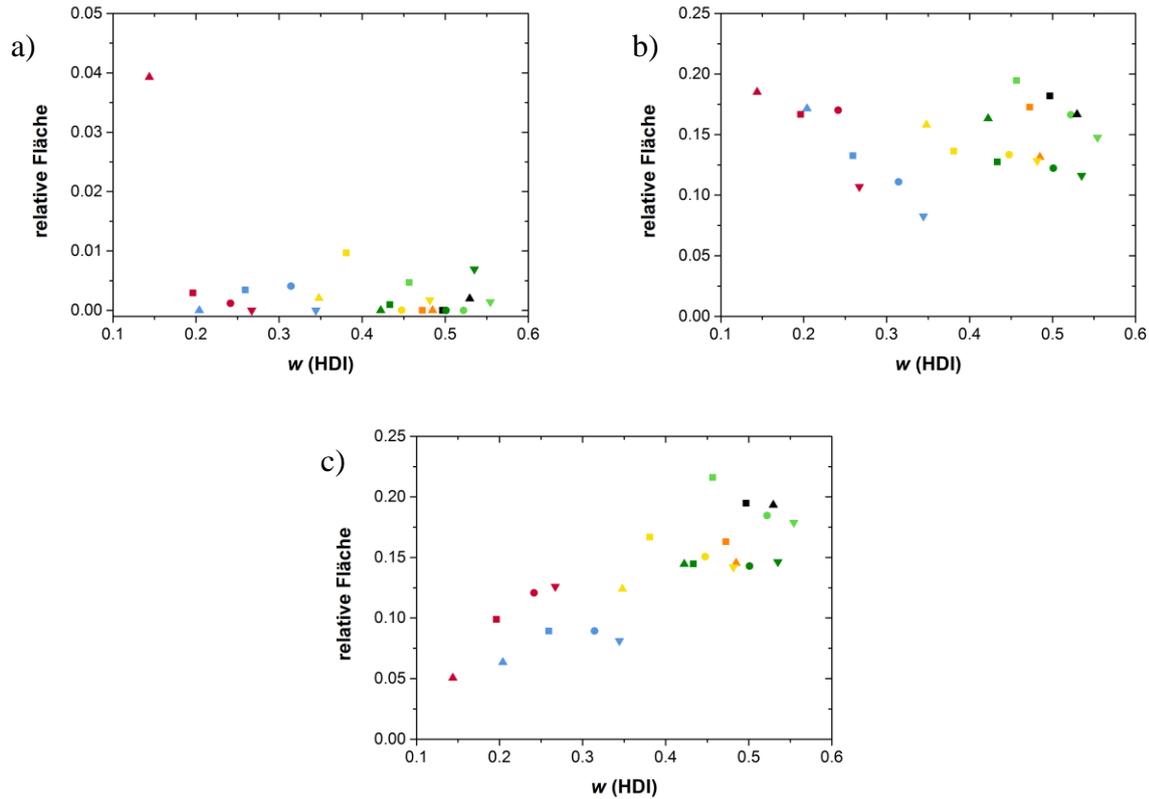


Abb. 81: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl: a) 1750 cm^{-1} , b) 1712 cm^{-1} und c) 1685 cm^{-1} . Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

In Abb. 82 sind die relativen Peak-Flächen für die Wellenzahlen 1635 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} in Abhängigkeit des Isocyanat-Anteils dargestellt. Da die gefitteten Peaks bei 1635 cm^{-1} sehr breit und unspezifisch sind, ist der Verlauf der relativen Fläche dieser Signale nicht aussagekräftig. Für die relativen Flächen für den Peak bei 1660 cm^{-1} ist eine deutliche Zunahme ab einem Hartsegment-Anteil von 0.4 festzustellen. Dieses deutet darauf, dass ab diesem Anteil deutlich mehr Harnstoff-Gruppen entweder als Biuret oder in Form ungeordneter über Wasserstoffbrücken-Bindungen verbundener Harnstoff-Gruppen vorhanden sind. Hier ist insbesondere ersteres zu vermuten, da eine erhöhte Isocyanat-Konzentration die Wahrscheinlichkeit zur Reaktion mit vorhandenen Harnstoff oder Urethan-Gruppen erhöht.^[149]

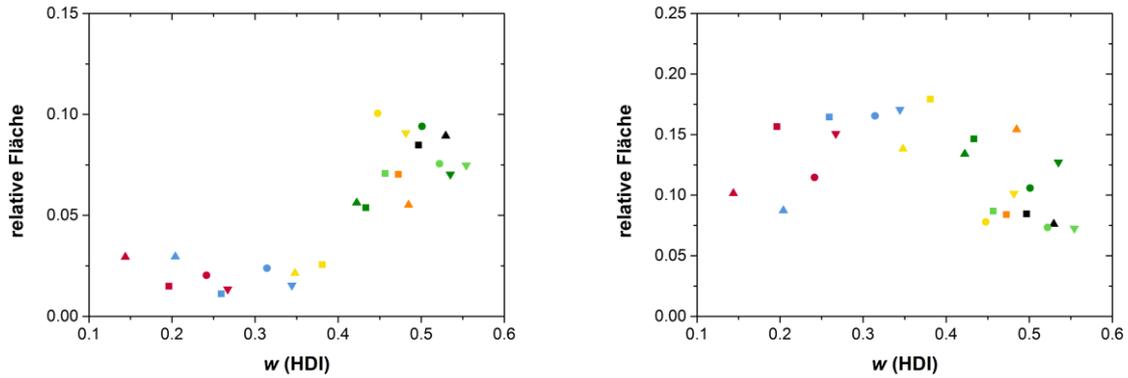


Abb. 82: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl: Links) 1660 cm^{-1} und rechts) 1635 cm^{-1} . Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

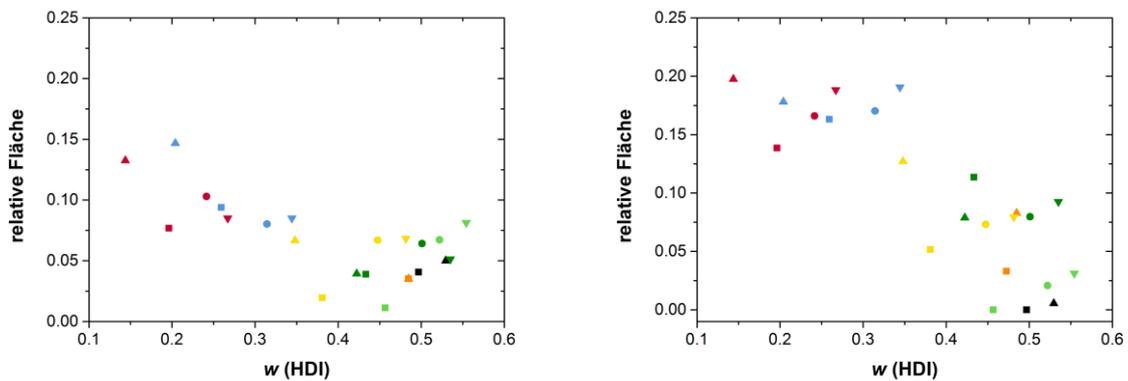


Abb. 83: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl: Links) 1618 cm^{-1} und rechts) 1580 cm^{-1} . Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Die Schwingungen bei 1618 und 1580 cm^{-1} können primären Amin-Gruppen zugeordnet werden. Diese resultieren aus Wasserspuren während der Synthese oder aus der Umsetzung noch nicht umgesetzter Isocyanat-Gruppen beim anschließenden Quenschen der Proben mit Wasser. Für die durch Wasserstoffbrücken verbundenen Amin-Gruppen (1618 cm^{-1}) kann festgestellt werden, dass deren Anteil mit zunehmendem Isocyanat-Verhältnis abnimmt (siehe Abb. 83 links). Insbesondere die Proben PUR-6000-3.3+ und PUR-10000-3.3+ stechen mit einer relativen Fläche von knapp 0.15 heraus. Dieses deutet darauf, dass bei diesen Proben der Anteil gebundener Amin-Gruppen am höchsten ist. Erklärt werden kann dieses mit der geringen Hydroxylgruppenanzahl und den langen Polyolketten, sodass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Hexamethylendiisocyanatmolekül auf zwei Hydroxylgruppen trifft, geringer ist, als dass jeweils ein Hexamethylendiisocyanatmolekül auf nur eine Hydroxylgruppe trifft. Des Weiteren ist in den längeren Polyolen bereits vor deren Trocknung weniger Wasser enthalten, sodass die Isocyanate nicht während der Synthese zu Aminen umgesetzt werden. Diese These kann unter der Annahme getroffen werden, dass sämtliches in den Polyolen noch enthaltene Wasser während der Synthese umgesetzt wird. Hiervon ist auch auszugehen, da die relative Reaktivität von Isocyanaten mit Aminen um den Faktor 1000 höher ist als bei der Reaktion mit primären Alkoholen oder Wasser.^[149] Für die freien Amine (1580 cm^{-1}) ist eine noch deutlichere Abnahme der relativen Peak-Fläche mit zunehmendem Isocyanat-Anteil festzustellen (siehe Abb. 83 rechts). Allerdings ist zu beobachten, dass bei konstantem Polyol-Verhältnis je linearen Polyols die relative Fläche mit zunehmendem Isocyanat-Anteil zunimmt. Dieses unterstützt die These, dass überschüssige Isocyanat-Gruppen durch Wasserspuren und beim abschließenden Quenschen zu Aminen umgesetzt werden. Bei den kürzeren linearen Polyol-Komponenten ist dagegen zum einen der ursprüngliche Wasseranteil höher, sodass Restwasser in den PEGs erwartet werden kann und zum anderen liegen die Urethan- und Harnstoff-Gruppen näher beieinander, sodass leichter Quervernetzungen zu Allophanat- und Biuret-Gruppen ablaufen können.

Cakić *et al.*^[246] ordneten die Bande bei 1580 cm^{-1} Carbonyl-Valenzschwingungen von wasserstoffbrückengebundenen Harnstoff-Gruppen zu. Diese Zuordnung steht allerdings im Widerspruch zu anderen Quellen.^[149,168,247] In Übereinstimmung mit den hier vorgestellten Beobachtungen stellt auch Cakić *et al.* eine Intensitätszunahme der Bande bei 1580 cm^{-1} mit zunehmender Kettenlänge der linearen PEG-Komponente fest.^[246]

Die Peaks bei den Wellenzahlen 1550 und 1515 cm^{-1} sind charakteristisch für die Amid-II-Bande von Urethanen (siehe Abb. 84). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass diese Bande eine

gekoppelte Schwingung aus der NH-Deformationsschwingung und der CN-Valenzschwingung ist, sofern diese Gruppierung in *trans*-Form vorliegt. Dieses ist z.B. in der Regel der Fall bei wasserstoffbrückengebundenen geordneten Urethan-Gruppen. In diesem Fall liegt die Bande ca. bei 1515 cm^{-1} . Bei anderen Konformationen der Amid-Gruppe liegen die Banden getrennt vor und die NH-Deformationsschwingung liegt bei etwas höheren Wellenzahlen (ca. 1550 cm^{-1}). Beim Betrachten des Verlaufs der relativen Peak-Fläche in Abhängigkeit des Hart-Segment-Anteils ist festzustellen, dass der Anteil reiner NH-Deformationsschwingungen mit zunehmendem Hart-Segment-Anteil abnimmt, während der Anteil geordneter CHN-Gruppenschwingungen zunimmt. Somit liegt bei den kürzeren Polyol-Komponenten ein erhöhter Anteil geordneter wasserstoffbrückengebundener Urethane vor, während bei den langen Polyol Komponenten primär verdrehte CHN-Gruppen vorliegen. Somit steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung zu dem beobachteten Trend und der Deutung der relativen Peakfläche für Signale bei der Wellenzahl 1685 cm^{-1} .

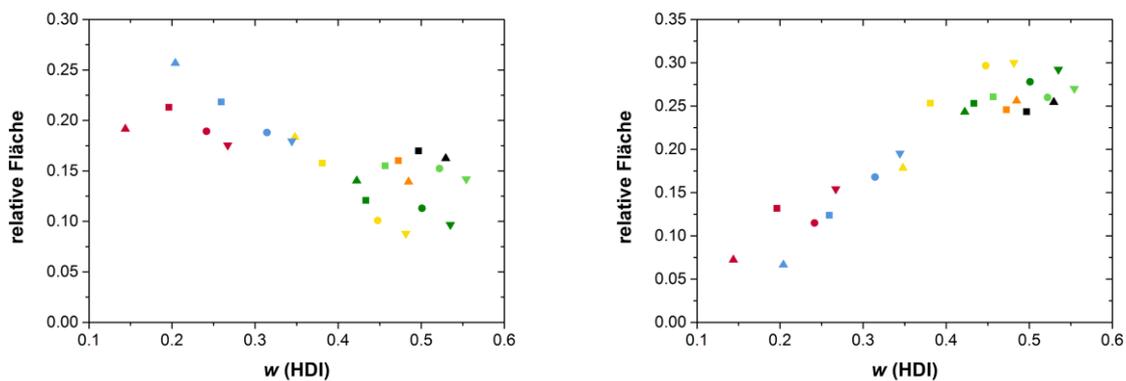


Abb. 84: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl: Links) 1550 cm^{-1} und rechts) 1515 cm^{-1} . Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Die IR-Analyse der Proben ergibt, dass die Proben mit sehr langen linearen Polyol-Komponenten primäre Amine aufweisen und der Anteil geordneter Wasserstoff-verbrückter Harnstoff- und Urethan-Gruppen mit der Länge des linearen Polyols abnimmt und mit dem Hart-Segment-Anteil zunimmt. Des Weiteren deuten die Ergebnisse darauf, dass der Anteil an Harnstoff-Gruppen mit dem Hart-Segment-Anteil zunimmt.

5.5.3 Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie

Auch die Röntgenpulverdiffraktometrie ist eine klassische Methode, die Vernetzungsstruktur von Polyurethanen zu analysieren. Wesentliche Grundlagen für diese Form der Charakterisierung stellen die Arbeiten von Saito *et al.*^[248], Born *et al.*^[249] und Briber *et al.*^[250] dar. Diese untersuchten an Modellsystemen die gebildeten Kristallite. Durch die Röntgenpulverdiffraktometrie können kristalline Hartsegmente und kristalline PEG-Domänen detektiert werden. Daneben ist ein breiter, amorpher Reflex zu sehen, der durch teilgeordnete Hartsegment-Domänen, welche mittels Wasserstoffbrücken verbunden werden, hervorgerufen wird.^[245,247,249]

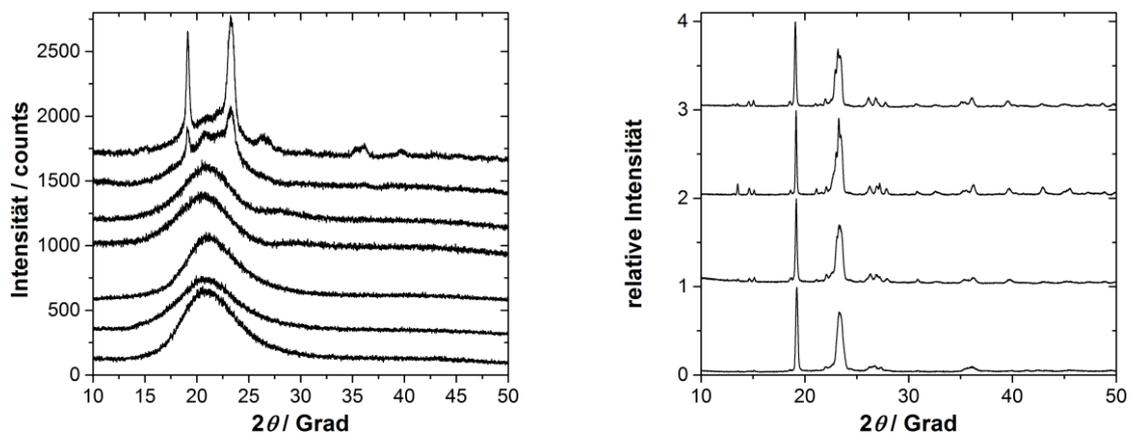


Abb. 85: Röntgenpulverdiffraktogramme; Links: Der PUR-3.3 Materialien mit aufsteigendem Molekulargewicht des linearen PEG, aufsteigend: Ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG 10000. Mit einem Offset von jeweils 250 Counts. Rechts: Reine lineare PEG-Komponente 1000, 2000, 6000 und 10000 von unten nach oben mit einem Offset von 1.

In Abb. 85 sind repräsentativ die Röntgenpulverdiffraktogramme der PUR-3.3 Materialien dargestellt. (Vollständige Darstellung aller Diffraktogramme, siehe Abschnitt 12.2). Für alle Proben ist ein breiter amorpher Reflex zwischen 15 und 25° zwei Theta festzustellen. Dieses deutet auf das Vorliegen geordneter Hartsegment-Domänen (s.o.). Die Reflexintensität variiert leicht zwischen den Proben PUR-0-3.3 bis PUR-2000-3.3 und lässt sich durch unterschiedliche Probenstärke erklären. Auffällig ist, dass bei den Proben PUR-6000 und PUR-10000 Reflexe von kristallinen Bestandteilen zu detektieren sind. Diese können PEG zugeordnet werden.

Zum Vergleich sind in Abb. 85 rechts die Röntgenpulverdiffraktogramme der reinen, bei Raumtemperatur festen, linearen PEG-Komponenten dargestellt, welche in Übereinstimmung mit den Messungen von Kou *et al.* stehen.^[251] Insbesondere die intensivsten PEG-Reflexe bei 19° und 24° sind deutlich bei den PUR-6000-3.3 und PUR-10000-3.3 Proben zu detektieren. Dieses ist typisch für längere lineare PEG-Komponenten und steht in Übereinstimmung mit der Literatur.^[245,246,252]

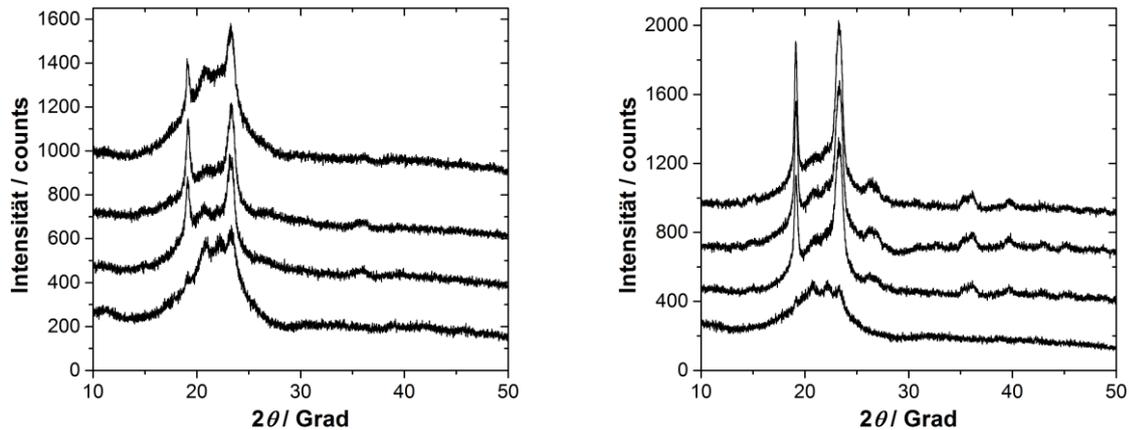


Abb. 86: Röntgenpulverdiffraktogramme der Proben PUR-6000- (links) und PUR-10000- (rechts) 3.3, 4.3, 4.9 und 3.3+ von oben nach unten. Jeweils mit einem Offset von 250 Counts.

In Abb. 86 sind die Diffraktogramme der Proben PUR-6000 und PUR-10000 dargestellt, um die Abhängigkeit des Hartsegment-Anteils auf die Reflexe von kristallinen PEG-Domänen zu untersuchen. Festzustellen ist, dass mit zunehmendem Isocyanat-Anteil (von 3.3 zu 4.9) die kristallinen PEG-Reflexintensitäten jeweils abnehmen. Die Probe 3.3+ zeigt allerdings eine noch geringere Reflexintensität. Dieses zeigt an, dass der Anteil an kristallinen PEG-Domänen von PUR-3.3 über PUR-4.3 und 4.9 zu PUR-3.3+ abnimmt. Daneben sind die Reflexintensitäten bei den PUR-10000 stärker als bei den PUR-6000-Materialien. Somit weisen die PUR-10000-Materialien einen höheren Anteil kristalliner PEG-Domänen auf.

Zusätzlich ist zu beachten, dass auch bei diesen Proben zwischen 15 und 25° ein breites Signal durch teilgeordnete Hartsegmente vorliegt. Im Vergleich zu den Proben mit PEG-2000 und kleiner scheint dieses aber bei den Materialien PUR-6000 und 10000 deutlich verringert zu sein. Somit kann geschlussfolgert werden, dass bei diesen Proben der Anteil an geordneten Hartsegment-Domänen verringert ist. Dieses steht in Übereinstimmung mit den IR-Ergebnissen (siehe Kap. 5.5.2.1) und den Beobachtungen von Hood *et al.*^[245] Mögliche Erklärungen für diesen Zusammenhang folgen im nächsten Abschnitt

5.5.4 Untersuchung mittel DSC

Die DSC ist eine häufig angewendete Methode zur Charakterisierung der Materialeigenschaften insbesondere von Polymeren und Polymer-Kompositen. Zur tiefergehenden Erklärung dieser Methode und der zu bestimmenden Faktoren siehe Abschnitt 4.4.2.

Bevor die Polyurethane betrachtet werden, wird auf die PEG bzw. Ethylenglykol-Komponenten eingegangen. In Abb. 87 sind die DSC-Diagramme selbiger dargestellt.

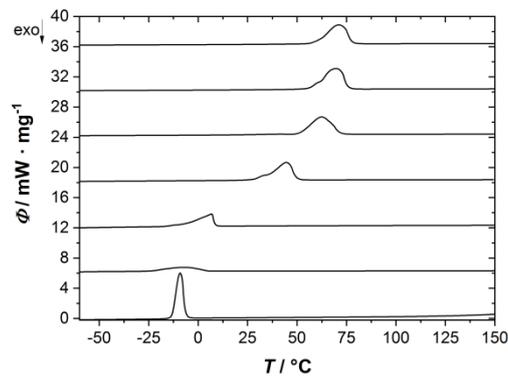


Abb. 87: DSC-Diagramme des zweiten Heizzyklus der (Poly-)Ethylenglykol-Komponenten jeweils mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre. Aufsteigend: Ethylenglykol, Glycerol Ethoxylat, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG-10000 mit einem Offset von $6 \text{ mW}\cdot\text{mg}^{-1}$.

Bei den (Poly-)Ethylenglykol-Komponenten ist im Temperaturbereich mit konstanter Heizrate ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) von -60 bis 150 °C kein Glasübergang festzustellen. Alle Komponenten weisen allerdings einen Schmelzpeak auf. Mit zunehmendem Molekulargewicht sind eine ansteigende Fläche des Schmelzpeaks, welche auf Basis der Baseline zwischen -30 °C und 110 °C geometrisch bestimmt wurde, sowie eine Erhöhung der Schmelztemperatur festzustellen. Die Ursache für diese Effekte ist die jeweilige Kristallinität der Polymere, auf welche im Folgenden eingegangen wird.

In Abb. 88 sind die molekulargewichtsabhängigen Verläufe für die Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie grafisch dargestellt.

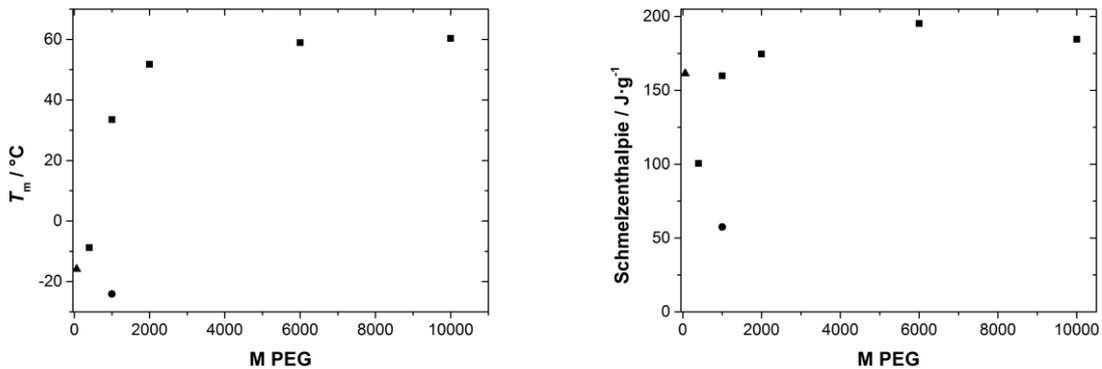


Abb. 88: Schmelztemperatur (Onset) und Schmelzenthalpie der PEG-Komponenten in Abhängigkeit des Molekulargewichtes. ▲: Ethylenglykol, ●: Glycerol Ethoxylat und ■: Lineares PEG.

Sowohl die bestimmten Schmelztemperaturen (T_m) wie auch die gemessenen Schmelzenthalpien stimmen im Wesentlichen mit Literaturdaten überein.^[251,253–256] Geringfügige Verschiebungen lassen sich durch unterschiedliche Hersteller, verschiedene Heizraten und vollständig verschlossene Tiegel erklären. Außerdem wird in einzelnen Literaturquellen der Wert des Peak-Maxima (T_{Peak}) anstelle des Onsets als Schmelztemperatur angegeben.^[251,257,258] Zum Vergleich sind in Tab. 52 beide Temperaturen angegeben.

Aus der Schmelzenthalpie (ΔH_f) lässt sich der kristalline Anteil (χ_c) bestimmen. Hierfür wird diese ins Verhältnis zur Schmelzenthalpie eines vollständig kristallinen PEG (ΔH_f^0) gesetzt. Für PEG beträgt diese $197 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.^[259]

Es gilt:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad \text{Gleichung 49}$$

In Tab. 52 sind zusammenfassend die Schmelztemperaturen auf Basis des Onsets (T_m) und des Peak-Maxima (T_{Peak}) sowie die Schmelzenthalpie (ΔH_f) und die hieraus berechnete Kristallinität angegeben.

Tab. 52: Schmelztemperatur auf Basis des Onsets (T_m) und des Peak-Maxima (T_{Peak}), Schmelzenthalpie (ΔH_f) und Kristallinität der PEG-Komponenten.

(Poly-) Ethylenkomponente	$T_m / ^\circ\text{C}$ (onset)	$T_{Peak} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	Kristallinität
Glycerol Ethoxylat	-24.1	-7.2	57.51	0.29
Ethylenglykol	-13.4	-10.1	160.7	-
PEG-400	-8.8	6.7	103.8	0.51
PEG-1000	33.5	44.5	159.9	0.81
PEG-2000	51.8	62.4	174.6	0.89
PEG-6000	58.9	69.5	195.2	0.99
PEG-10000	60.3	71.1	184.6	0.94

Zur Erklärung der unterschiedlichen Kristallinitäten müssen die sphärolitischen Kristallaggregate von kristallinem PEG näher betrachtet werden.

PEG liegt im Kristall in 7_2 Helix vor mit insgesamt vier Ketten je Elementarzelle. Pro monokliner Elementarzelle liegen sieben Monomereinheiten je Kette vor und in Helix-Richtung (c-Achse) beträgt die Elementarzelle 1.948 nm.^[255,260–262] Des Weiteren wird die Lamelle primär entlang a und b-Richtung gebildet. Daneben ist auch eine planare kristalline zickzack Anordnung der PEG-Ketten möglich.^[240,255]

In Abb. 89 ist exemplarisch eine Elementarzelle aus PEG in 7_2 Helix-Konformation in Blickrichtung entlang der c-Achse dargestellt sowie in Abb. 90 eine einzelne Helix-Einheit mit Blickrichtung entlang der b-Achse. Bei dieser Konformation stehen die Polymerketten entlang der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen in *Anti*-Konformation, während entlang der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung die folgenden Polymergruppen in *Gauche*-Konformation stehen. Dieses wird mit Hilfe der Newman-Projektion in Abb. 91 verdeutlicht. Bei einer zickzack Anordnung während dagegen die Polymerketten durchgängig in *Anti*-Konformation.

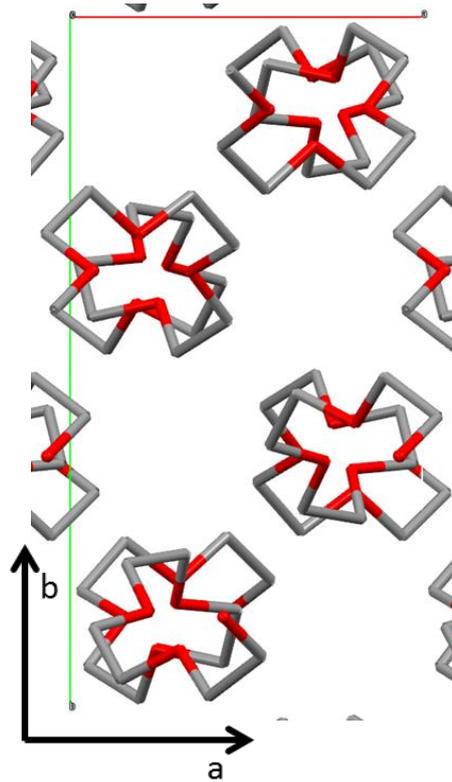


Abb. 89: Schematische Darstellung einer monoklinen PEG-Elementarzelle entlang der C-Achse mit PEG in 7_2 Helix-Konformation.



Abb. 90: Schematische Darstellung einer PEG-Kette in 7_2 Helix-Konformation.

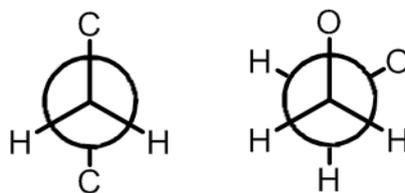


Abb. 91: Newman-Projektion der PEG-Kettenanordnung entlang der Polymerkette. Links: Entlang der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung und rechts: Entlang der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung

Es wurde gezeigt, dass bei der unterkühlten Kristallisation wie auch bei der nicht-isothermen Kristallisation, wie es für die DSC üblich ist, die PEG-Ketten gefaltet werden.^[263,264] Bei einer isothermen Kristallisation nahe der Kristallisationstemperatur können dickere Lamellen erhalten werden. Dieses kann dadurch erklärt werden, dass die Ketten sich bei dieser Temperatur entschlafen und dadurch ungefaltet oder nur weniger gefaltet kristallisieren.^[262,263]

Bei einem PEG 6000 wurde maximal eine Faltung festgestellt, während beim PEG-10000 bis zu drei Faltungen vorliegen können.^[263] Jede Faltung bildet einen amorphen Bereich zwischen den Lamellen, wodurch die Kristallinität abnimmt. Hiermit kann die höhere Kristallinität beim PEG-6000 im Vergleich zu der des PEG-10000 erklärt werden.

Neben der Kristallform als Helix kann PEG auch gestreckt als Zick-Zack-Kette kristallisieren. Dieses ist allerdings nur der Fall, wenn eine Kristallisation als Helix verhindert wird, z.B. aufgrund von zu kurzer Kettenlänge, verzweigten Strukturen oder sterischen Gründen.^[240] Dieses wird aufgrund der kurzen PEG-Ketten vermutlich beim Glycerol Ethoxylat der Fall sein.

Bei den ungefalteten linearen PEGs stehen sowohl die Kristallinität wie auch die Schmelztemperatur in direkter Abhängigkeit zum Molekulargewicht, wie durch die logarithmische Skalierung in Abb. 92 deutlich wird. Dieses bestätigen auch Altmeyer *et al.*^[265]

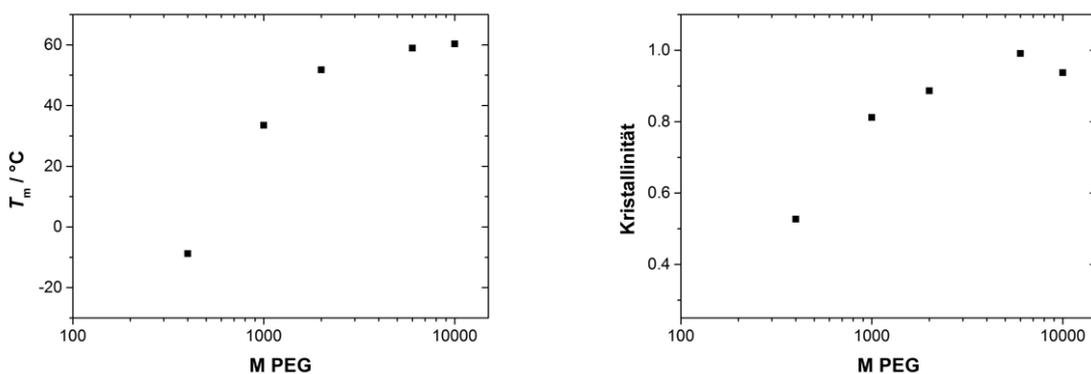


Abb. 92: Schmelztemperatur und Kristallinität der linearen PEG-Komponenten gegen das Molekulargewicht.

Sämtliche hergestellten Polyurethan-Membranen wurden mittels DSC im Temperaturbereich zwischen -60 und 150 °C charakterisiert. In Abb. 93 sind die Thermogramme der Proben PUR-3.3 aller linearen PEG-Komponenten sowie die Proben PUR-1000 und 10000 mit unterschiedlichen Hartsegment-Anteilen exemplarisch dargestellt (die vollständigen Thermogramme sind in Kap. 12.3 dargestellt). Festzustellen ist, dass alle Proben einen Glasübergang im Temperaturbereich um -35 °C aufweisen, sowie bei den Proben PUR-6000 und PUR-10000 zusätzlich jeweils ein Schmelzpeak zu detektieren ist.

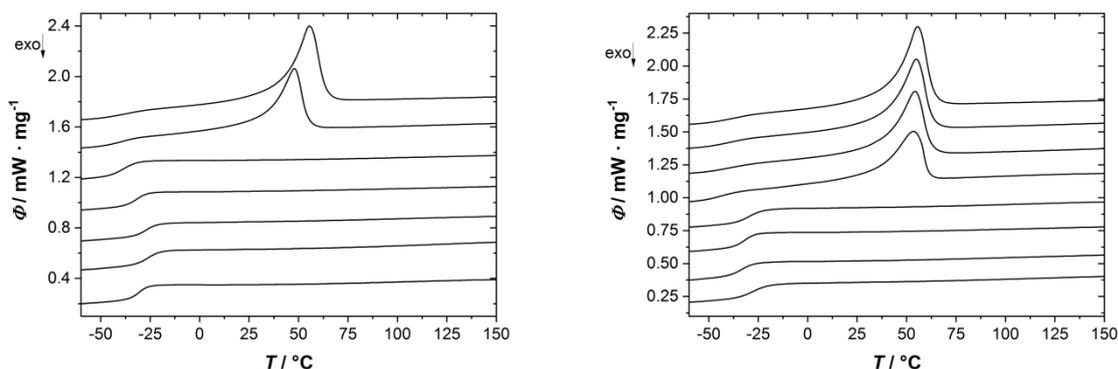


Abb. 93: DSC-Thermogramme. Links: Proben PUR-3.3 mit zunehmendem Molekulargewicht, aufsteigend: Ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG 10000 jeweils mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre und mit einem Offset von je $0.25 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$. Rechts: Proben PUR-1000 (unten) und PUR-10000 mit unterschiedlichen HDI-Anteil, aufsteigend jeweils: 3.3+, 4.9, 4.3 und 3.3 mit einem Offset von $0.2 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$.

Als einzige Probe sticht PUR-2000-3.3+ heraus (siehe Abb. 94 links). Bei dieser Probe tritt eine sogenannte „cold crystallization“ auf. Mit diesem Begriff wird das Unterkühlen von Polymeren unter die Kristallisationstemperatur bezeichnet. Diese Unterkühlung führt dazu, dass erst im Heizzyklus eine Kristallisation einsetzt. Dieses ist typisch für einige teilkristalline Polymere. Durch zwei Faktoren kann dieses Phänomen hervorgerufen werden: Zum einen durch sehr rasches Abkühlen und zum anderen durch die Lage einer Glasübergangstemperatur nahe der Kristallisationstemperatur.^[266,267]

Erklärt werden kann die verhinderte Kristallisation durch die teilkristalline Struktur. Die zur Kristallisation fähigen Bestandteile benötigen eine Beweglichkeit der amorphen Bereiche, sodass sich kristalline Domänen ausbilden können. Ist diese Beweglichkeit nicht gegeben, z.B. aufgrund eines Glasüberganges, so kann es nicht zur Kristallisation kommen.^[259]

Durch isotherme Bedingungen nahe der Kristallisationstemperatur kann die Probe PUR-2000-3.3+ gezielt kristallisiert werden (siehe Abb. 94 rechts). Bei isothermer Behandlung mit $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann beobachtet werden, dass eine langsame Kristallisation einsetzt (schwach exothermes Signal). Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist diese Kristallisation innerhalb von 25 Minuten vollständig abgeschlossen, während bei einer isothermen Haltezeit bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine geringe Nachkristallisation beim Aufheizen zu beobachten ist und bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ keine isotherme Kristallisation beobachtet werden kann und die Probe erst im anschließenden Heizzyklus kristallisiert. Dieses belegt, dass es sich bei dem Verlauf des Thermogramms dieser Probe mit konstanter Heizrate ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) um „cold crystallization“ handelt. Ursächlich hierfür scheint der Glasübergang ($-44.0\text{ }^{\circ}\text{C}$) nahe der Kristallisationstemperatur zu sein.

Auch Forsyth *et al.* beobachteten bei einem ähnlichem Polyurethansystem ein derartiges Verhalten, wobei dieses nicht explizit als „cold crystallization“ eingeordnet wurde.^[268]

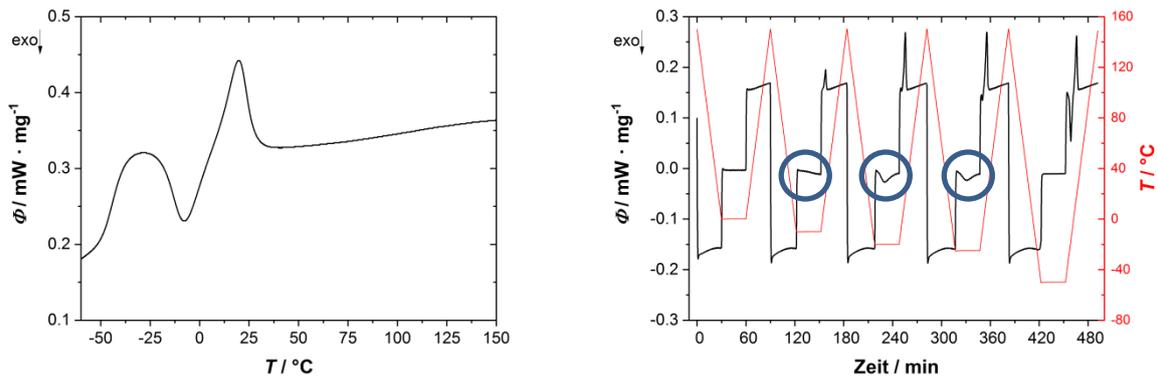


Abb. 94: DSC-Thermogramm der Probe PUR-2000-3.3+. Links: Zweiter Heizzyklus mit einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre; Rechts: DSC-Thermogramme gegen die Messzeit mit jeweils 25 Minuten isothermer Haltezeit bei $0, -10, -20, -30$ und $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ und einer Heiz- und Kühlrate von $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre. Mit blauem Kreis ist jeweils das exotherme Signal der Kristallisation während der isothermen Haltezeit markiert.

Aufgrund der jeweiligen Temperaturen von Glasübergang und Schmelztemperatur, kann das Schmelzen den kristallinen PEG-Domänen, verursacht durch das lineare PEG zugeordnet werden und der Glasübergang dem Hartsegment. Dieses steht in Übereinstimmung mit ähnlichen Polyurethansystemen wie z.B. dem von Lundin *et al.*^[234]

Im Folgenden wird der Einfluss der Zusammensetzung, insbesondere des Hartsegment Anteils, auf die Temperaturlage und Stufenhöhe des Glasübergang bzw. Fläche des Schmelzpeaks betrachtet. Die Stufenhöhe wurde hierbei jeweils auf Basis der Kurvenverschiebung der Baseline vor und hinter dem Glasübergang bestimmt. In Abb. 95 ist zum einen die Glasübergangstemperatur wie auch die Stufenhöhe des Glasübergangs gegen den Anteil an HDI aufgetragen.

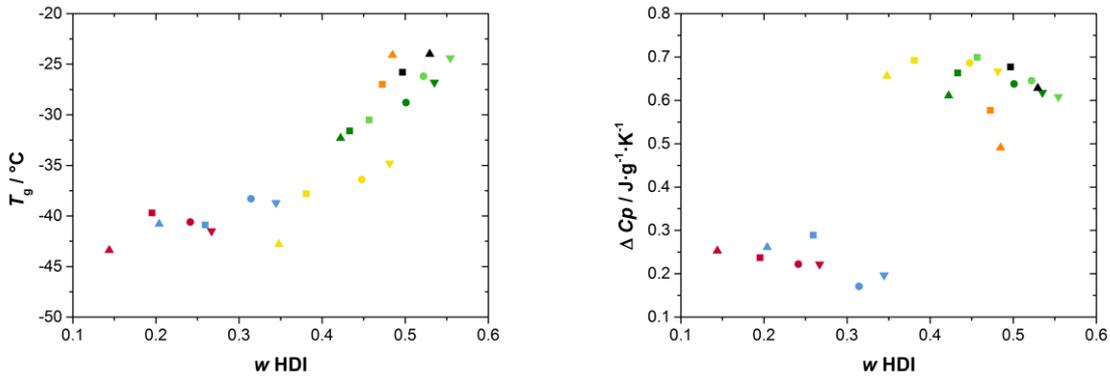


Abb. 95: Glasübergangstemperatur (links) und Stufenhöhe des Glasübergangs (rechts) gegen den HDI-Anteil. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Für die Glasübergangstemperatur ist ein nahezu linearer Trend zum HDI-Anteil festzustellen. Somit hat in diesem Fall ein höherer Hartsegment-Anteil eine höhere Glasübergangstemperatur zur Folge. Diesen Zusammenhang beobachteten auch Ren *et al.* für ein Polyurethan basierend auf HDI und PEG-4000.^[269]

Für die Stufenhöhe des Glasübergangs teilen sich die Ergebnisse in zwei Gruppen. Für die Proben PUR-10000 und PUR-6000 liegt die Stufenhöhe im Bereich um $0.2 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$, während die Stufenhöhe für die übrigen Proben um $0.6 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ liegt. Innerhalb der jeweiligen Gruppe nimmt die Stufenhöhe mit zunehmendem HDI-Anteil geringfügig ab. Als wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen ist die Kristallinität der linearen PEG-Domänen anzuführen. Da die Stufenhöhe vom amorphen Anteil abhängt, lässt sich hierdurch die Trennung der Gruppen erklären. Innerhalb der Gruppe lässt sich die Abnahme der Stufenhöhe mit zunehmendem Hartsegment-Anteil durch die damit einhergehende zunehmende Quervernetzung erklären, sodass die Wärmekapazitätzunahme durch Überschreitung der Glasübergangstemperatur abnimmt.

Im Folgenden wird der Einfluss der Polyurethan-Zusammensetzung auf die Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie betrachtet. In Abb. 96 sind diese Werte in Abhängigkeit des Hartsegment-Anteils dargestellt. Die Schmelztemperatur ist auf Grund der Kristallitgrößen-Abhängigkeit als Maß für diese anzusehen. Die Schmelzenthalpie hingegen ist wie bereits erwähnt ein Maß für die Kristallinität der Probe. Festzustellen ist, dass sowohl die Schmelztemperatur als auch die Schmelzenthalpie mit zunehmendem Hartsegment-Anteil wie auch mit zunehmendem Molekulargewicht des linearen PEG bei gleicher stöchiometrischer PEG-Zusammensetzung abnehmen. Dieses steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Hood *et al.*^[245] und in Bezug auf den Hartsegment-Anteil mit denen von Ren *et al.*^[269] Bei den Probenreihen PUR-10000 und PUR-6000 weisen jeweils die Proben PUR-10000-3.3+ bzw. PUR-6000-3.3+ die geringsten Werte auf. Während bei der Probenreihe PUR-2000 einzig die Probe PUR-2000-3.3+ kristalline Domänen aufweist und somit den höchsten Wert innerhalb der Probenreihe PUR-2000.

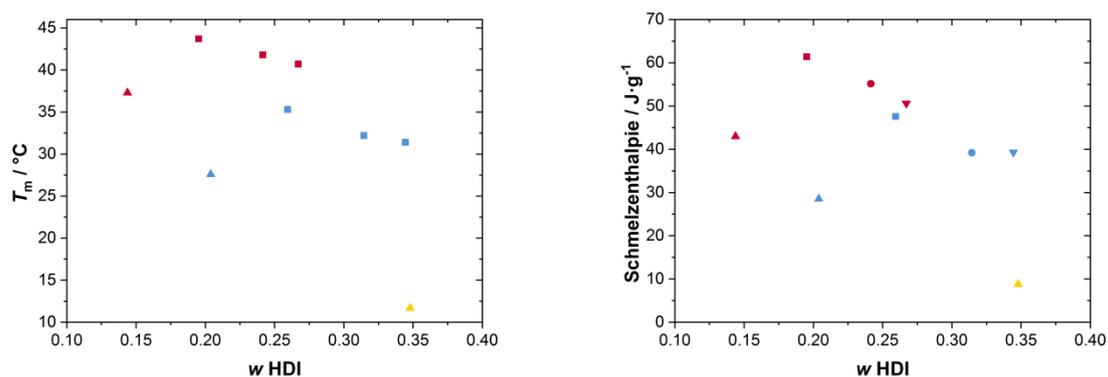


Abb. 96: Schmelztemperatur (links) und Schmelzenthalpie (rechts) der Polyurethanproben mit kristallinen Domänen. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Ursächlich für diese Effekte sind vermutlich drei verschiedenen Faktoren. Zum einen führt eine Steigerung des Hartsegment-Anteils zu einer erhöhten Vernetzung, sodass die Beweglichkeit der amorphen Bereiche reduziert wird. Diese Beweglichkeit ist allerdings notwendig, damit Bereiche mit linearem PEG kristallisieren können. Somit reduziert ein erhöhter Hartsegment-Anteil die Kristallinität bzw. Schmelzenthalpie.

Als zweites bestimmt der Massenanteil an linearem PEG wieviel Material überhaupt kristallisieren könnte. Wird dieser erhöht, wie es bei den Proben 3.3+ der Fall ist, so sind theoretisch höhere Schmelzenthalpien möglich. Allerdings läuft als dritter Faktor oberhalb des Verschlaufungslimits, welches für lineare PEG zwischen 2000 und 3200 Da liegt,^[255,270] ein gegenläufiger Prozess ab. Bei Molekulargewichten oberhalb dieses Limits können die linearen PEG-Ketten verschlaufen. Derartige Verschlaufungen führen zu amorphen Bereichen und reduzieren dadurch den Anteil an linearem PEG, welches kristallisieren kann. Für die Probenreihen PUR-10000 und PUR-6000 scheint dieser Effekt zu überwiegen, weshalb die Proben PUR-10000-3.3+ bzw. PUR-6000-3.3+ jeweils geringste Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie aufweisen. Während bei der Probe PUR-2000-3.3+ die lineare PEG-Komponente unter dem Verschlaufungslimit liegt und somit nur die ersten beiden Faktoren für die Kristallinität ursächlich sind.

Durch Berechnung der Kristallinität (bezogen auf den linearen PEG-Massenanteil) wird der Einfluss dieser dreier Effekte noch deutlicher (siehe Abb. 97) und insbesondere der Effekt der Verschlaufungen scheint maßgeblich für die Höhe der Kristallinität zu sein.

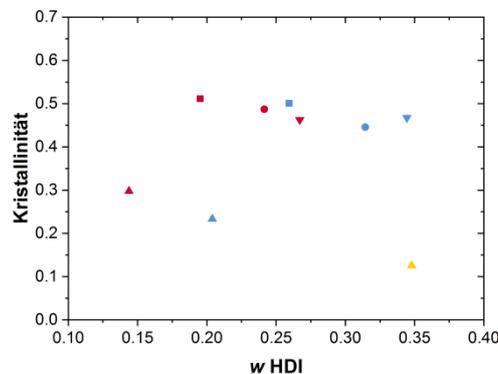


Abb. 97: Kristallinität gemäß Gleichung 49 bezogen auf den Massenanteil des linearen PEG. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

5.5.5 Untersuchung mittels Thermoanalyse

Ähnlich wie die Silica-Funktionalisierungen wurden auch einzelne Polyurethan-Proben mittels Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie der Verbrennungsprodukte analysiert. Da bei diesen keine spezifischen Unterschiede zwischen den Proben festgestellt wurden, wird exemplarisch das Ergebnis der Probe PUR-1000-3.3 und PUR-10000-3.3 vorgestellt.

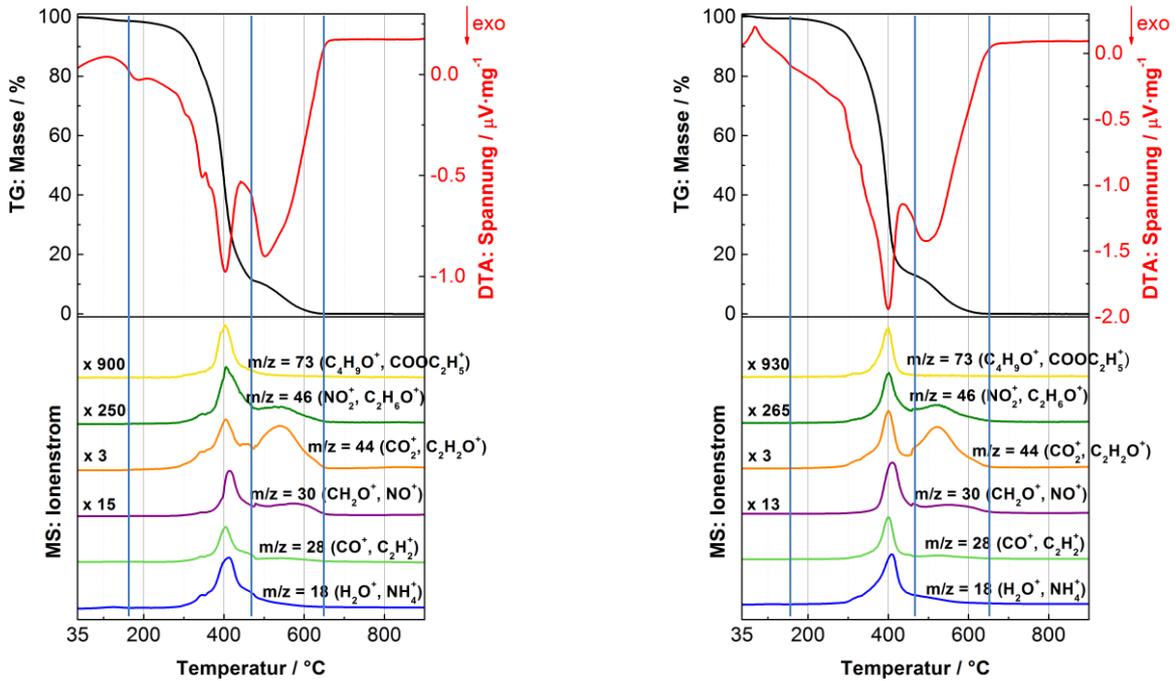


Abb. 98: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der Polyurethan-Proben bei einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$. Links: PUR-1000-3.3 und rechts: PUR-10000-3.3.

Tab. 53: Massenverluste in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperaturbereich / °C	Massenverlust PUR-1000-3.3 / %	Temperaturbereich / °C	Massenverlust PUR-10000-3.3 / %
25 – 160	1.3	25 – 160	0.5
160 – 480	87.7	160 – 467	86.5
480 – 660	10.9	467 – 660	12.9
660 – 900	0.1	660 – 900	0.1

Beide Proben weisen einen zweistufigen Massenabbau mit jeweils exothermen DTA-Signalen auf. Zuvor findet im Temperaturbereich zwischen 25 und 160 °C die Desorption von Wasser statt, welches durch ein endothermes DTA-Signal und einen Peak des Ionenstroms m/z 18 bestätigt wird. Die erste Massenverluststufe umfasst im Fall des PUR-1000-3.3 160 bis 480 °C, während sie im Falle der Probe PUR-10000-3.3 von 160 bis 467 °C reicht (jeweils Wendepunkt des Thermogravimetrie-Verlaufes). In diesem Temperaturbereich liegt der größte Massenverlust mit ca. 87 %. Die zweite Massenverluststufe umfasst den nachfolgenden Temperaturbereich bis 660 °C. Hierbei wird durchschnittlich 12 % Masse verbrannt. Bis 900 °C ist abschließend nur noch ein geringer Massenverlust von 0.1 % zu detektieren. Alle Ionenströme weisen ein Peak-Maximum bei ca. 400 °C auf. Dieses steht in Übereinstimmung mit der Temperatur, bei der 50 % Massenverlust der ersten Massenverluststufe stattfindet (siehe Tab. 54). Insbesondere der Ionenstrom m/z 73 weist auf einen thermischen Abbau der Urethan-Gruppen. Bei der zweiten Massenverluststufe weisen insbesondere die Ionenströme m/z 30, 44 und 46 ein weiteres Peak-Maximum bei ca. 550 °C auf. Dieses steht in Übereinstimmung mit der Temperatur bei der 50 % Massenverlust der zweiten Massenverluststufe stattfindet (siehe Tab. 54). Aus der Literatur bekannt ist, dass die thermische Zersetzung von Polyurethanen sehr komplex ist, da es eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten gibt. Grundsätzlich erfolgt die thermische Zersetzung von Polyurethanen zweistufig, wie es auch hier der Fall ist. Im ersten Schritt werden primär die Urethan- und Urea-Bindungen gespalten und Bestandteile der festeren Strukturen freigesetzt. In der zweiten Stufe erfolgt dann die thermische Zersetzung der flexibleren Strukturen auf Basis der Polyole.^[271–273] Dieser Effekt kann durch die höheren Oxidationsstufen des Kohlenstoffes in den Urethan und Urea-Bindungen erklärt werden. In den Ionenströmen wird dieses dadurch deutlich, dass bei höheren Temperaturen nur noch kleinere Fragmente detektiert werden, was auf eine stärkere Umsetzung mit Sauerstoff aus dem Transportgas deutet. Eine direkte Abhängigkeit zwischen Hartsegment-Anteil und Massenverlust der Stufen konnte allerdings nicht festgestellt werden. Insgesamt ist jedoch festzustellen, dass die Materialien eine ausgesprochen hohe Temperaturstabilität aufweisen. In der Regel findet die Zersetzung von Polyurethanen zwischen 200 – 500 °C statt^[269,271,272], während die Proben in dieser Arbeit erst über 600 °C vollständig zersetzt sind. Ursache hierfür kann zum einen der hohe Isocyanat-Überschuss und zum anderen das Tempern der Proben bei relativ hohen Temperaturen sein.

In Tab. 54 sind die charakteristischen Temperaturen der Thermogravimetrie dargestellt. Für die erste Massenverluststufe liegt die Onset-Temperatur bei ca. 365 °C, für die zweite Stufe bei ca. 500 °C. Als Trennung zwischen den Stufen wurde jeweils der Wendepunkt bestimmt, welcher bei ca. 475 °C liegt.

Tab. 54: Temperaturen zu charakteristischen Werten der Thermogravimetrie (Abb. 98).

	PUR-1000-3.3	PUR-10000-3.3
Onset erste Stufe / °C	363.0	361.7
Onset zweite Stufe / °C	505.8	497.4
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	479.6	467.4
T 50 % Massenverlust erste Stufe	392.0	385.3
T 50 % Massenverlust zweite Stufe	548.5	532.2
T 50 % insgesamt	395.8	390.2

5.5.6 Untersuchung mittels *n*-Butanol-Sorption

Mit Hilfe der *n*-Butanol-Sorption lässt sich die Porosität und Dichte der Materialien bestimmen (siehe Abschnitt 4.7).

In Abb. 99 sind die bestimmten Werte in Abhängigkeit des Hartsegment-Anteils dargestellt. Die Dichte der Materialien liegt im Wesentlichen bei 1.1 g·cm⁻³ und somit im typischen Bereich für Polyurethane.^[255] Lediglich die Probenreihe PUR-62 und die Probe PUR-6000-3.3+ stechen mit einer geringeren Dichte und die Proben PUR-10000-3.3, PUR-10000-4.3 und PUR-6000-3.3 mit einer höheren Dichte heraus. Die Porosität unterscheidet sich je nach linearer PEG-Komponente. Im überwiegenden Teil liegt diese zwischen 20 und 30 %. Für die Proben PUR-6000-3.3+, PUR-6000-3.3, PUR-6000-4.3 und PUR-62-3.3 werden etwas höhere Porositäten mit Werten von bis zu 40 % erhalten. Für die Proben PUR-400-3.3+, PUR-400-3.3, PUR-62-3.3+ und PUR-0-4.9 werden hingegen geringere Werte zwischen 10 und 20 % erhalten.

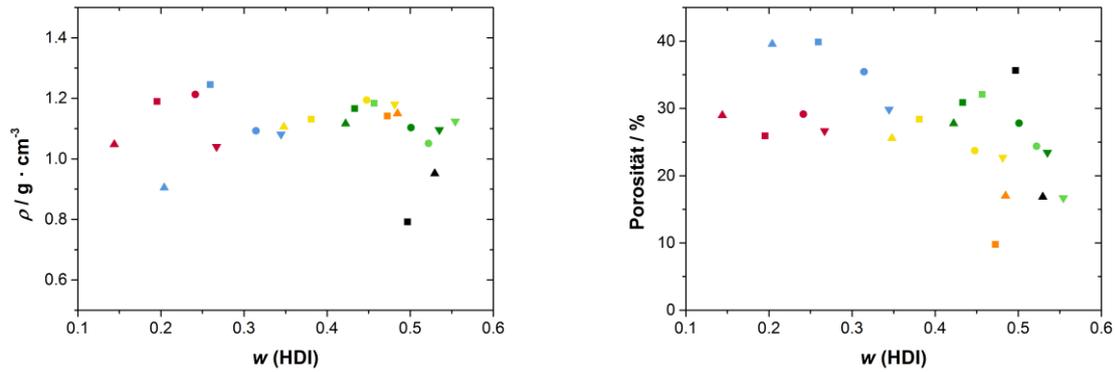


Abb. 99: Dichte (links) und Porosität (rechts) der Polyurethane in Abhängigkeit des HDI-Anteils. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (ohne lineare Komponente, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Die erhöhten Dichten der Proben PUR-10000-3.3, PUR-10000-4.3 und PUR-6000-3.3 lassen sich mit den kristallinen PEG-Domänen erklären. Diese haben basierend auf der Elementarzelle eine theoretische Dichte von $1,23 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Die Porosität bei Polyurethanen geht primär auf die Kohlendioxid-Bildung durch die Reaktion mit Wasser sowie das spätere Verdampfen des Lösungsmittels zurück. Wasser kann entweder aus der Umgebung kommen oder durch unvollständige Trocknung noch in den PEG-Komponenten enthalten sein. Da die Porosität mit zunehmendem HDI-Anteil im Durchschnitt abnimmt, deutet dieses darauf, dass alle Proben als Reaktionsgemisch einen ähnlich niedrigen Wasser-Anteil aufweisen. Die Abnahme der Porosität bei kleineren linearen PEG-Komponenten kann durch geringe Viskosität der Reaktionsmischung erklärt werden, wodurch das Entweichen von Gasen möglich wird, ohne, dass Poren resultieren.

5.5.7 Polyurethan-Elektrolyt-Komposit

5.5.7.1 Elektrolyt Aufnahme

Die Polyurethanproben wurden vollständig in dem kommerziellen Elektrolyt *LP30* eingelegt und für mindestens 18 Stunden gequollen. Im Anschluss wurden die Elektrolytaufnahme und die Leitfähigkeit der einzelnen Polyurethan-Elektrolyt-Komposite bestimmt. Die Elektrolytaufnahme wird wie in Kap. 2.2.1.3 berechnet. Es gilt:

$$\text{Elektrolytaufnahme / \%} = \frac{m_{\text{Komposit}} - m_{\text{Polymer}}}{m_{\text{Polymer}}} \cdot 100 \% \quad \text{Gleichung 50}$$

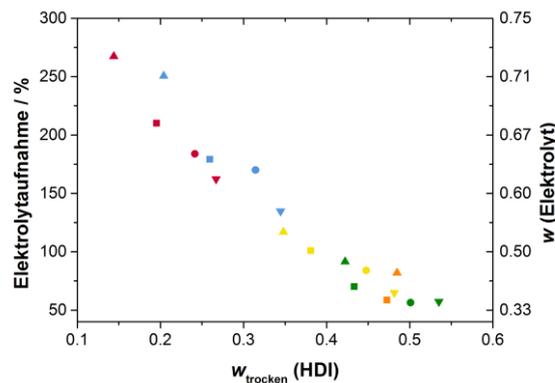


Abb. 100: Elektrolytaufnahme und Gewichtsanteil an Elektrolyt im Komposit in Abhängigkeit des Hartsegment-Anteils der trockenen Membran. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

In Abb. 100 ist die Elektrolytaufnahme und der Gewichtsanteil des Elektrolyten vom Komposit gegen den Hartsegment-Anteil der Polyurethan-Membran dargestellt. Festzustellen ist der annähernd lineare Zusammenhang zwischen Elektrolytaufnahme und Hartsegment-Anteil. Dieses kann durch eine höhere Quellfähigkeit bei geringerer Vernetzungsdichte erklärt werden. Des Weiteren sollten längere lineare PEG ebenfalls eine höhere Quellfähigkeit gegenüber kurzen PEG-Ketten aufweisen, welches ebenfalls den beobachteten Trend erklärt. Diese Beobachtung hinsichtlich Hartsegment-Anteil und PEG-Kettenlänge ist in Übereinstimmung mit Literaturdaten in Bezug auf die Quelleigenschaften.^[274-277]

Allerdings wurde neben dem Hartsegment-Anteil durch die unterschiedliche Kettenlänge der linearen PEG-Komponente auch der Massenanteil dieser variiert. Daher wird in Abb. 101 die Elektrolytaufnahme gegen den Stoffmengenanteil der linearen PEG-Komponente vorgestellt.

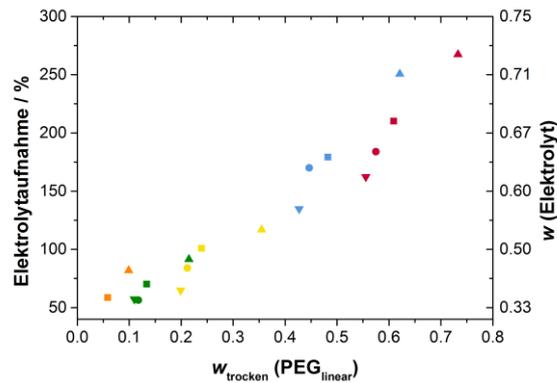


Abb. 101: Elektrolytaufnahme und Gewichtsanteil an Elektrolyt im Komposit in Abhängigkeit des Massenanteils der linearen PEG-Komponente der trockenen Membran. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9.

Zu beobachten ist, dass insgesamt mit steigendem linearem PEG-Massenanteil die Elektrolytaufnahme zunimmt. Allerdings scheint die Zunahme bei gleichem Molekulargewicht der linearen PEG-Komponente stärker zu sein als der allgemeine Trend. Dieses deutet darauf, dass die Unterschiede der Elektrolytaufnahme bei konstantem Molekulargewicht und konstanter Stöchiometrie zwischen den PEG-Komponenten, wie oben bereits vorgestellt, durch die unterschiedlichen Hartsegment-Anteile verursacht werden, während die grundsätzliche Elektrolytaufnahme im Wesentlichen vom Massenanteil und Molekulargewicht der linearen PEG-Domäne abhängen.

5.5.7.2 Untersuchung mittels DSC

Mit Hilfe der DSC wurde überprüft, dass es sich bei den gebildeten Kompositen um Gel-Polymer-Elektrolyte handelt und nicht um ein zwei Phasen-System wie es z.B. bei klassischen Separatoren vorliegt. Hierfür wurden exemplarisch das Elektrolyt-PUR-Komposit aus der Probe mit der höchsten Schmelzenthalpie (PUR-10000-3.3) sowie der reine Elektrolyt und ein elektrolytgetränkter kommerzieller Separator (Celgard® K2045) mittels DSC analysiert. Bei dem kommerziellen Separator handelt es sich um eine 20 μm dicke mikroporöse Polyethylen-Matrix. In Abb. 102 sind die Thermogramme des zweiten Heizzyklus dargestellt. Zusätzlich sind in Tab. 55 die hieraus bestimmten Werte sowie der jeweilige Elektrolytanteil aufgeführt.

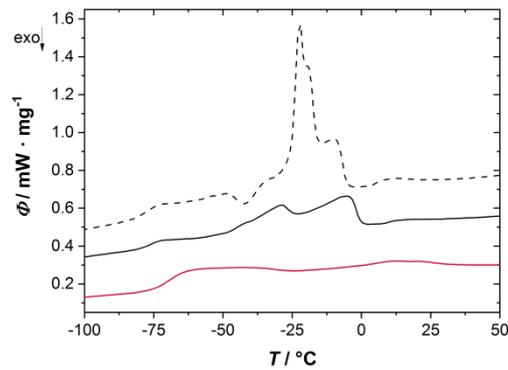


Abb. 102: DSC-Thermogramme jeweils mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre von LP30 (gestrichelt), LP30 getränkter kommerzieller Separator (Celgard® K2045) (schwarz) und LP30-PUR-10000-3.3 Komposit (rot).

Tab. 55: Elektrolytanteil, Glasübergangstemperatur, Kristallisationstemperatur (im Heizzyklus), Schmelztemperatur (erster Onset) sowie die dazu gehörige Enthalpie.

	LP30	Celgard® K2045 +LP30	LP30-PUR-10000- 3.3-Komposit
$w(\text{Elektrolyt})$	1	0.58	0.54
$T_g / ^\circ\text{C}$	-77.5	-75.9	-68.7
$T_c / ^\circ\text{C}$	-52.3	-	-35.9
$\Delta H_{\text{kristall}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	-4.55	-	-2.86
$T_m / ^\circ\text{C}$ (erster Onset)	-25.3	-28.2	1.5
$\Delta H_f / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ (erster Onset)	47.34	26.89	2.98

Für den reinen Elektrolyt wird ein Thermogramm erhalten, welches in Übereinstimmung zur Literatur steht.^[278] Es kann eine Glasübergangstemperatur bei $-77.5 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt werden.

Bei -52.3 °C (Onset-Temperatur) ist ein relativ kleiner Kristallisationspeak mit einer Enthalpie (H_{kristall}) von $-4.55\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ zu beobachten. Abschließend folgt ab -25.3 °C ein dreistufiger Schmelz-Peak mit einer Schmelzenthalpie (ΔH_f) von $47.34\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$. Für den elektrolytgetränkten Separator wird ein ähnliches Thermogramm erhalten, wobei Glasübergangstemperatur und Schmelzpeak zu geringfügig höheren Temperaturen verschoben sind, sowie keine Kristallisation im Heizzyklus detektiert werden kann. Auch der Schmelzpeak zeigt eine unterschiedliche Signalform. Im Verhältnis zum Elektrolytanteil ist die Schmelzenthalpie aber nahezu identisch zum reinen Elektrolyt. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Porenstruktur des kommerziellen Separators Einfluss auf das Kristallisations- und Schmelzverhalten des flüssigen Elektrolyten hat, dieser aber vom wesentlichen Verhalten mit dem des reinen Elektrolyten übereinstimmt.

Im Fall des LP30-PUR-10000-3.3 wird ebenfalls ein Glasübergang detektiert, mit einer Übergangstemperatur von -68.7 °C zwischen der des reinen Elektrolyts und der reinen Polyurethanmembran (-39.7 °C).

Fox stellte einen Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur eines Kompositen (T_g) und der der zwei einzelnen Bestandteile (T_{g1} und T_{g2}) sowie deren Massenanteile (w_1 und w_2) auf:^[279]

$$T_g = T_{g1}w_1 + T_{g2}w_2 \quad \text{Gleichung 51}$$

Basierend auf den bestimmten Glasübergangstemperaturen, müsste für den LP30-PUR-10000-3.3-Komposit der Elektrolytmassenanteil 0.77 betragen, somit deutlich mehr als real vorlag. Dieses deutet auf eine Interaktion des flüssigen Elektrolyten mit der Polyurethanmembran bzw. eine Reduktion der Polymer-Polymer-Wechselwirkung mit Zugabe des Flüssigelektrolyts. Derartige Wechselwirkungen werden in der Fox-Gleichung nicht berücksichtigt. Bereits Forsyth *et al.* berichteten von einem derartigen Verhalten für den Zusatz von Propylencarbonat.^[232,268] Bei höheren Temperaturen ist ein „cold crystallization“-Verhalten zu beobachten. Wobei der Schmelzpunkt mit 1.5 °C deutlich über dem des reinen Elektrolyten und unter dem der reinen Membran (43.7 °C) liegt.

Aufgrund des „*cold crystallization*“-Verhaltens sowie der Lage der Peaks, kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um kristalline PEG-Domänen handelt. Diese Peaks wiesen allerdings eine derart geringe Fläche auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die kristallinen Bereiche durch den flüssigen Elektrolyten nahezu vollständig in einen amorphen Zustand überführt wurden. Dieses wird vermutlich primär durch das Leitsalz und Dimethylcarbonat verursacht, da für die Zugabe reines Ethylencarbonats eine Zunahme des kristallinen PEG-Anteils bekannt ist.^[280]

Diese Charakteristika zeigen deutlich, dass der flüssige Elektrolyt und die Polyurethanmembran in deutlicher Wechselwirkung zueinander stehen und es sich somit bei dem Komposit um einen Gel-Polymer-Elektrolyt handelt.

5.5.7.3 Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der Komposite wurde mittels Impedanzspektroskopie bestimmt (siehe Abschnitt 4.8 und 9.3.9.3) und die so erhaltenen Leitfähigkeiten bei 25 °C gegen die Elektrolytaufnahme aufgetragen (siehe Abb. 103). Zusätzlich ist in der Abbildung die erwartete Leitfähigkeitsabnahme nach Feitosa *et al.* (Gleichung 9), basierend auf der Zugabe eines isolierenden Füllstoffs, eingezeichnet.^[133] Wie bereits im Abschnitt 2.2.2 erläutert, werden derartig hohe Leitfähigkeiten in der Regel weder in Separatoren noch in Polymer-Gel-Elektrolyten erreicht, da weitere Faktoren insbesondere die Tortuosität die Leitfähigkeit reduzieren und diese auch leitfähigkeitsverstärkende Effekte der Matrix eines Gel-Elektrolyten überwiegen. Daher wurde zum Vergleich der Daten zum einen die Leitfähigkeit eines kommerziellen Separators (Celgard® K2045) bestimmt und zum anderen die Werte eines Literaturbeispiels von thermoplastischem Polyurethan (TPU) basierendem GPE eingezeichnet.^[104]

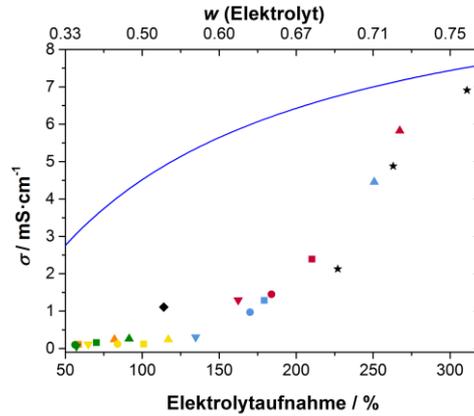


Abb. 103: Leitfähigkeit bei 25 °C gegenüber der Elektrolytaufnahme bzw. des Elektrolytanteils. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9; als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045), als ★ die publizierten Daten eines TPU-basiertem GPE^[104] sowie als blaue Linie die erwartete Leitfähigkeit nach Feitosa *et al.*^[133]

Für die Polyurethanproben mit einem linearen PEG-Molekulargewicht von 400 bis 2000 wurden relativ geringe Leitfähigkeiten unter $0.5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bestimmt. Auch die Probe PUR-6000-4.9 zeigt ebenfalls eine derartig geringe Leitfähigkeit. Ab einer Elektrolytaufnahme von ca. 150 % ist für die restlichen Proben PUR-6000 und PUR-10000 mit zunehmendem Elektrolytanteil eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit von bis zu $5.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ festzustellen. Dieser Wert wird für die Probe PUR-10000-3.3+ bei einer Elektrolytaufnahme von 267 % detektiert. Dieser Trend steht somit in Übereinstimmung mit dem von Tarascona *et al.* definierten Regionen des Gel-Polymer-Elektrolyt und der zunehmenden Charakteristika eines Flüssigelektrolyten mit zunehmendem Elektrolytanteil.^[80]

Im Vergleich zum Celgard®-Separator wird bei höherer Elektrolytaufnahme bzw. -beladung (114 gegenüber 162 %) die gleiche Leitfähigkeit erreicht. Bei noch höheren Elektrolytaufnahmen wird dieser Wert deutlich übertroffen: Bis zu einem fünffach höheren Wert.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Liu *et al.*^[104] werden bei ähnlichen bzw. geringfügig niedrigeren Elektrolytanteilen höhere Leitfähigkeiten erhalten (siehe Tab. 56). Im Bereich der maximalen Elektrolytaufnahme übertrifft das aufnahmestärkste Material von Liu *et al.* mit einer Elektrolytaufnahme von 311 % die in dieser Arbeit untersuchten Polyurethanproben. Für dieses Material wurde eine sehr hohe Leitfähigkeit von $6.91 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ festgestellt, welche damit sehr nahe an der erwarteten Leitfähigkeit nach Feitosa *et al.* liegt. Dieses deutet daraufhin, dass entweder dieses Material wesentliche steigernde Leitfähigkeitseinflüsse hat, oder die Tortuosität des Polymers so gering ist, sodass lediglich dessen Ausschlussvolumen die Leitfähigkeit beeinflusst.

Tab. 56: Vergleich der eigenen Ergebnisse mit denen von Liu *et al.*^[104]

Probenname	Eigene Ergebnisse		Liu <i>et al.</i> ^[104]	
	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Elektrolyt- aufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
PUR-10000-3.3	210	2.39	253	2.13
PUR-10000-3.3+	267	5.83	263	4.88
			311	6.91

Um den Einfluss der Polymermatrix auf die Leitfähigkeit genauer zu untersuchen, wurde die maximale Aufnahmemenge des Elektrolyten begrenzt. In Abb. 104 und Tab. 57 sind die Ergebnisse dargestellt. Festzustellen ist, dass jeweils die Leitfähigkeit durch die reduzierte Elektrolytaufnahme verringert ist. Allerdings führen längere lineare PEG-Komponenten sowie geringere Isocyanat-Anteile weiterhin zu höheren Leitfähigkeiten.

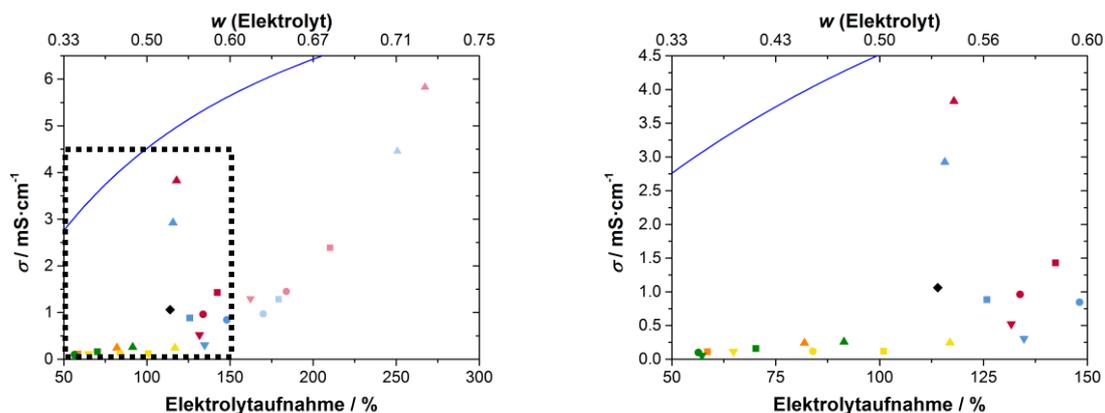


Abb. 104: Leitfähigkeit bei 25 °C gegenüber der Elektrolytaufnahme bzw. des Elektrolytanteils. Links: Vollständige Messbereich; Rechts: Vergrößerte dargestellter Bereich bis 150 % Elektrolytaufnahme (rechts: Schwarz gestrichelt markiert). Zum einen maximal gequollene Komposite (für Aufnahmen > 150 % blass dargestellt, wie auch in der Aufnahme auf maximal 150 % begrenzte Komposite. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9; als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045) sowie als blaue Linie die erwartete Leitfähigkeit nach Feitosa *et al.*^[133]

Des Weiteren sind deutlich höhere Leitfähigkeiten für die Proben PUR-6000-3.3+ und PUR-10000-3.3+ bei nahezu identischer Elektrolytbeladung gegenüber dem kommerziellen Celgard®-Separator zu beobachten. Die Leitfähigkeit der Probe PUR-10000-3.3+ übertrifft mit $3.83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ die bekannten höchsten Literaturdaten für Gel-Polymer-Elektrolyte mit diesem Elektrolyten und einer ähnlichen Elektrolytaufnahme von Sun *et. al.*^[101] Diese Gruppe erreichte erst bei einer Elektrolytaufnahme von 155 % eine identische Leitfähigkeit.^[101] Allerdings unterschieden sich die gequollenen Proben PUR-6000-3.3+ und PUR-10000-3.3+ bei ihrer Präparation deutlich von den übrigen Proben. Diese Proben verhalten sich bereits sehr ähnlich zu Flüssigkeiten und zeigen ein annähernd viskoses Verhalten. Erklärt werden kann dieses mit der deutlich geringeren Quervernetzung dieser Membranen und dem dementsprechend größeren Lösungsvermögen durch die Zugabe der flüssigen Carbonate.

Tab. 57: Leitfähigkeit bei 25 °C in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme für die Probenreihen PUR-6000, PUR-10000 und des kommerziellen Separators Celgard® K2045.

Probenname	Maximale Elektrolytaufnahme		Auf 150 % begrenzte Elektrolytaufnahme	
	Elektrolyt- Aufnahme / %	Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Elektrolyt- Aufnahme / %	Leitfähigkeit / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
PUR-6000-4.9	135	0.31	135	0.31
PUR-10000-4.9	162	1.30	132	0.52
PUR-6000-4.3	170	0.97	148	0.85
PUR-10000-4.3	184	1.45	134	0.96
PUR-6000-3.3	179	1.28	126	0.88
PUR-10000-3.3	210	2.39	142	1.43
PUR-6000-3.3+	251	4.46	116	2.92
PUR-1000-3.3+	267	5.83	118	3.83
Celgard® K2045 – LP30	114	1.11	114	1.11

5.5.7.4 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Neben der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur ist auch die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur von großer Relevanz (siehe Abschnitt 4.9). Dieses ist insbesondere bei Gel-Polymer-Elektrolyten von Interesse, da die thermischen Veränderungen der Polymermatrix zum Teil drastische Einflüsse auf die Leitfähigkeit des Komposits haben.

Hierfür wurden die Proben zwischen 5 °C und 60 °C vermessen (s. Kap. 9.3.9). Bis auf einzelne Ausreißer bei relativ niedrigen Leitfähigkeiten ist eine lineare Abhängigkeit zwischen reziproker Temperatur und logarithmisch skalierte Leitfähigkeit festzustellen (siehe Abb. 105). Auffällig ist die Probenreihe PUR-1000. Bei den Proben PUR-1000-3.3+ und PUR-1000-4.3 ist ein Abfall der Leitfähigkeiten bei Temperaturen über 40 °C zu beobachten. Während bei der Probe PUR-1000-4.9 zwischen 15 und 25 °C eine große Leitfähigkeitszunahme zu beobachten ist.

Im Vergleich zu den anderen Proben wirkte die Probenreihe PUR-1000 in der Handhabung im gequollenen Zustand am härtesten. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass diese Härte und zusätzlich die relativ geringe Elektrolytbeladung zu Kontaktierungsproblemen führten. Diese können sich im Lauf der temperaturabhängigen Messung durch Materialverformungen variieren, sodass es zu derartigen Ausreißern kommt.

Um eine möglichst vergleichbare Aussage hinsichtlich Grenzleitfähigkeit und Aktivierungsenergie zu erhalten, wurde bei allen Proben jeweils der lineare Temperaturbereich zwischen 20 und 60 °C mittels der Gleichung nach Arrhenius^[170,171] ausgewertet. (siehe Abschnitt 4.9) Ausreißer wurden hierbei verworfen, sodass jeweils eine Regressionsgerade mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.99 berechnet werden konnte.

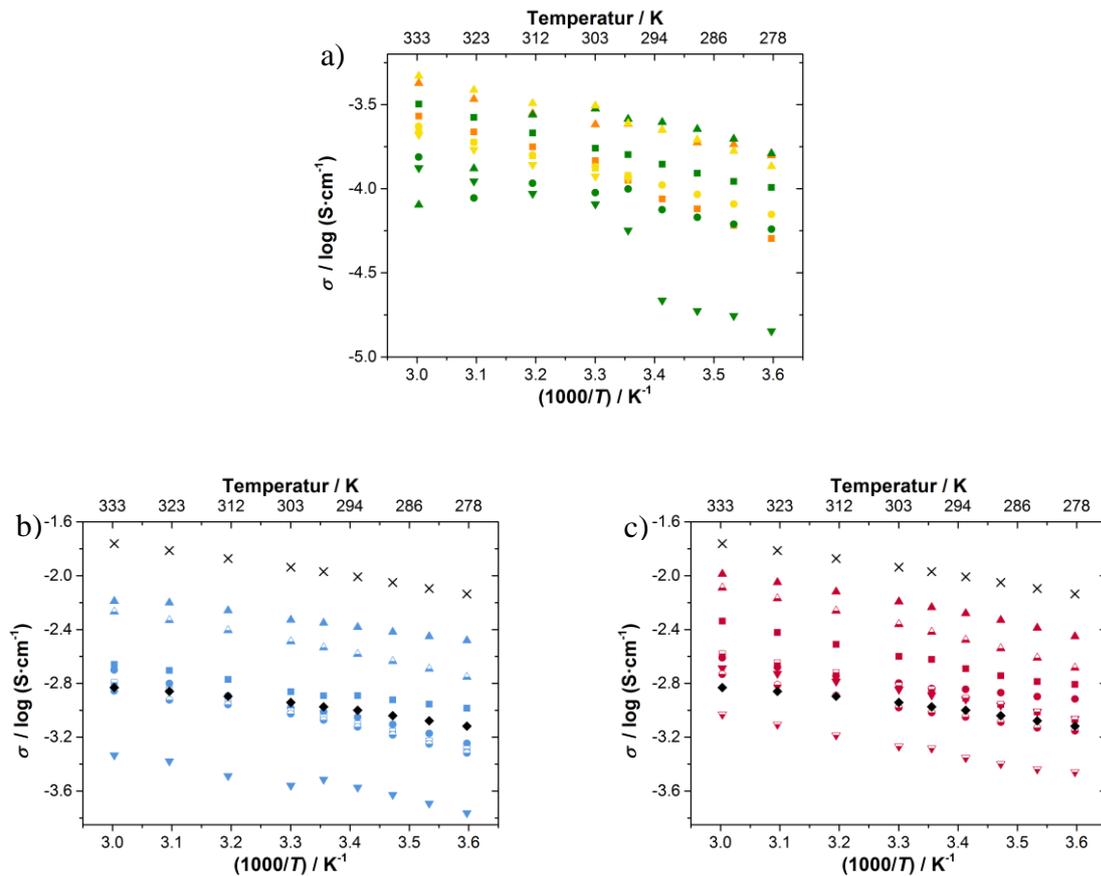


Abb. 105: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: \blacktriangle : 3.3+ \blacksquare : 3.3 \bullet : 4.3 und \blacktriangledown : 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. \blacklozenge steht für einen elektrolytgetränkten kommerziellen Separator (Celgard® K2045) und \times für den reinen Elektrolyten (LP30).

Die Art des Ladungstransportes im Gel-Polymer-Elektrolyt ist relativ komplex und zum Teil durch das temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten zu charakterisieren. Die Leitfähigkeit hängt im Wesentlichen von der Ladung, Anzahl und Beweglichkeit der Ladungsträger ab. Im übertragenen Sinne bedeutet dieses für einen Flüssigelektrolyt die Ionenpaartrennung und Mobilität der Ionen. Für den reinen Flüssigelektrolyt folgt die temperaturabhängige Mobilität der Ionen somit der dynamischen Viskosität des Elektrolyten und zeigt daher ein Arrhenius-Verhalten. Im Polymer-Elektrolyt gibt es hingegen einige weitere Mechanismen, welche zum Teil eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit zur segmentalen Beweglichkeit des Polymers zur Folge haben. Bei diesen Elektrolyten lässt sich das temperaturabhängige Leitfähigkeitsverhalten mittel Vogel-Tammann-Fulcher-Gleichung^[172] bzw. Williams-Landel-Ferry-Gleichung^[281] beschreiben.

Im Gel-Polymer-Elektrolyt fallen die Effekte beider Systeme zusammen und zusätzlich ist ein Ionenaustausch-Ladungstransport durch wechselnde Koordinierung der Ladungsträger (insbesondere die Kationen) mit dem Polymer (Urethan- und Ether-Gruppen)^[282] und Flüssigelektrolyt-Komponenten (primär Ethylencarbonat)^[283] zu beobachten. Es kann somit zusammengefasst werden, dass der Mechanismus des Ladungstransportes in Gel-Polymer-Elektrolyten vom Koordinationsvermögen der flüssigen Komponenten wie auch des Polymers abhängt. Bei einer primären Wechselwirkung zwischen Ladungsträger und Flüssigelektrolyt erfolgt der Transport ähnlich wie beim reinen Flüssigelektrolyten, während bei einer Wechselwirkung, sowohl vom Polymer wie auch vom flüssigem Carbonat mit dem Leitsalz, ein Ladungstransport innerhalb des Polymernetzwerkes bzw. via Austauschprozessen abläuft.^[282] Bei einem Transport wie im letzten Fall beschrieben, führt dieses in der Regel aufgrund der stärkeren Koordination des Lithiums zu einer Verringerung der kationischen Überführungszahl.^[282]

Die hohe Linearität der temperaturabhängigen Leitfähigkeit gemäß Arrhenius-Auftragung, deutet darauf, dass die reine Polymerbeweglichkeit für den Ladungstransport bei diesen Proben eine untergeordnete Rolle spielt. Allerdings beobachteten Carvalho *et al.*^[284] für einen reinen Polymerelektrolyt auf Polyurethanbasis, dass bei kurzen linearen PEG-Ketten (Molekulargewicht unter $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ein temperaturabhängiges Leitfähigkeitsverhalten nach Arrhenius vorliegt, während bei PEG-Ketten mit höherem Molekulargewicht ein temperaturabhängiges Leitfähigkeitsverhalten gemäß Williams-Landel-Ferry beobachtet werden kann. Dieses erklären sie durch eine geringere Beweglichkeit der PEG-Ketten bei niedrigerem Molekulargewicht und einem *Hopping*-Mechanismus zwischen den Urethan-Gruppen.^[284] Für die hier vorgestellten Materialien kann dieses insofern übertragen werden, als es die geringe Elektrolytaufnahme und niedrige Leitfähigkeit der Polyurethanproben mit kurzen linearen PEGs erklären kann (vgl. Kap.5.5.7.1). Bezüglich des Ladungstransports hingegen werden sich die hier vorgestellten Materialien aufgrund des Koordinationsvermögens des Weichmachers drastisch unterscheiden.

In Abb. 106 sind die Aktivierungsenergien gegen den Elektrolytanteil sowie gegen den Hartsegment-Anteil der nicht gequollenen Membran dargestellt. Zusätzlich ist in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme die Aktivierungsenergie eines kommerziellen Separators dargestellt.

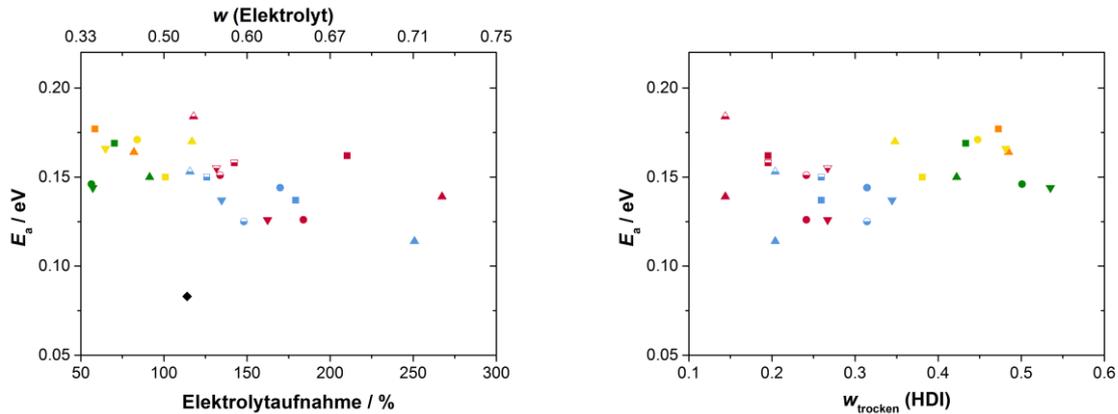


Abb. 106: Aktivierungsenergie nach Arrhenius in Abhängigkeit von der Elektrolytaufnahme (links) und des Hartsegment-Anteils der reinen Membran (rechts). Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. ◆ steht für einen elektrolytgetränkten kommerziellen Separator (Celgard® K2045)

Sämtliche Aktivierungsenergien der Polyurethanmembranen liegen im Bereich zwischen 0.11 und 0.18 eV und damit deutlich über dem Wert des kommerziellen Separators mit 0.08 eV. Dieses deutet auf eine signifikante Interaktion der Polymermatrix mit dem flüssigen Elektrolyten. Die niedrigsten Aktivierungsenergien liegen allerdings nur knapp unter der Aktivierungsenergie des reinen Volumen-Flüssigelektrolyten (0.12 eV, eigene Werte gegenüber 0.13 eV* nach Schmidt *et al.*^[111]).

* Berechnet auf Basis der angegebenen Leitfähigkeiten zwischen 20 und 60 °C

Erklärt werden kann die deutlich verringerte Aktivierungsenergie des Elektrolyten im kommerziellen Separator durch Grenzflächen- und Poren-Dimensions-Effekte. Allerdings kann auch der unterschiedliche Versuchsaufbau zwischen Polymermessung und Flüssigkeitsmessung diese Werte mit beeinflussen.

Innerhalb der Polyurethan-Probenreihe ist im Wesentlichen eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit steigendem Elektrolytanteil festzustellen, während zum Hartsegment-Anteil keine direkte Abhängigkeit der Aktivierungsenergie beobachtet werden kann. Deutlich wird der Einfluss des Elektrolytanteils insbesondere bei den unvollständig gequollenen Proben gegenüber der vollständig Gequollenen. Bis auf bei den Proben PUR-6000-4.3 und PUR-10000-3.3 ist durch die Reduzierung des Elektrolytanteils eine Aktivierungsenergiezunahme zu beobachten. Die Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Elektrolytanteil bis hin zu Beträgen, welche nahezu identisch mit dem des reinen Elektrolyten sind, deutet darauf hin, dass der flüssige Elektrolyt in diesen Proben zunehmend Volumen-Eigenschaften aufweist.

Im Vergleich zu anderen Gel-Polymer-Elektrolyten mit ähnlichen Elektrolytbeladungen sind diese Aktivierungsenergien im Durchschnitt (siehe Tab. 5).

In Bezug auf polyurethan-basierte Gel-Polymer-Elektrolyte zeigten Xing *et al.* ebenfalls eine Abnahme der Aktivierungsenergie mit zunehmendem Elektrolytanteil.^[102]

Die bestimmten Grenzleitfähigkeitswerte sind deutlich fehlerbelasteter als die Aktivierungsenergien. Dieses liegt zum einen daran, dass diese Werte durch eine geringfügig falsch bestimmte Aktivierungsenergie massiv voneinander abweichen. Zum anderen beeinflussen systematische Fehler bei der Leitfähigkeitsbestimmung primär die Grenzleitfähigkeit und nicht die Aktivierungsenergie.

Deutlich wird der Einfluss von kleinen Aktivierungsenergie-Änderungen am Beispiel der Werte des reinen Elektrolyten zwischen den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse und denen von Schmidt *et al.*^[111]. Während die Leitfähigkeit bei 25 °C mit $10.7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ nahezu identisch ist und die Aktivierungsenergie mit 0.12 eV zu 0.13 eV nur gering variiert, unterscheiden sich die Grenzleitfähigkeiten mit $1.11 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (eigener Wert) gegenüber $2.26 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ deutlich. Aus diesen Gründen werden in der Literatur häufig die Grenzleitfähigkeiten nicht angegeben und näher betrachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden sie allerdings betrachtet, da diese Werte Rückschlüsse auf das Elektrolytsystem zulassen. Die Werte sind allerdings nicht als absolute Werte, sondern lediglich als Trend zueinander zu betrachten.

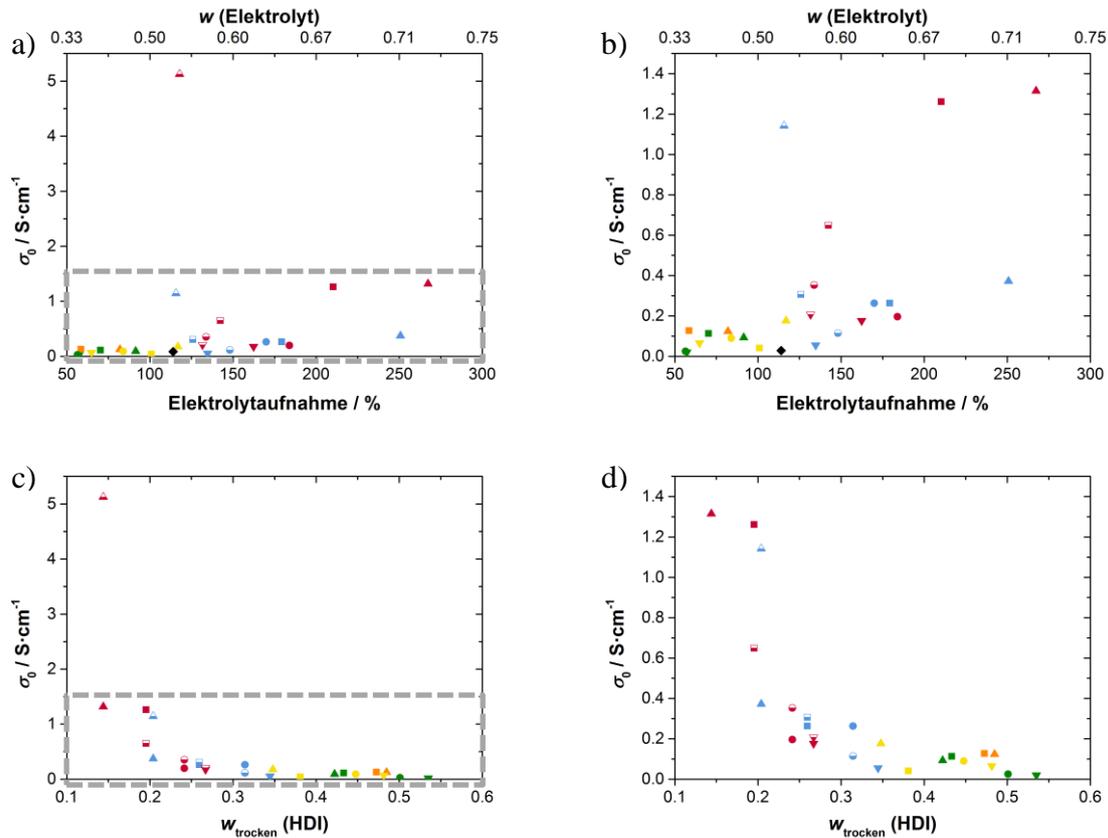


Abb. 107: Grenzleitfähigkeit in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme (a) und b)) sowie in Abhängigkeit des Hartsegment-Anteils der reinen Membran (c) und d)). In b) und d) ist jeweils der grau gestrichelte Bereich vergrößert dargestellt. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. ◆ steht für einen elektrolytgetränkten kommerziellen Separator (Celgard® K2045)

In Abb. 107 sind die berechneten Grenzleitfähigkeiten sowohl in Abhängigkeit zur Elektrolytaufnahme wie auch zum Hartsegment-Anteil der reinen Membran dargestellt. Sämtliche Werte liegen im Bereich zwischen 0 und $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Auffällig ist der Wert für die unvollständig gequollene Probe PUR-10000-3.3+, deren Grenzleitfähigkeit mit $5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ deutlich höher ist, als die Werte aller anderer Membranen, sowie der Grenzleitfähigkeit des reinen Elektrolyten.

Die anderen Werte liegen im Bereich zwischen 1.3 und $0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ und liegen somit zwischen der Grenzleitfähigkeit des reinen Elektrolyten und der des kommerziellen Separators ($0.02 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Dieses deutet daraufhin, dass die hohen Leitfähigkeiten insbesondere durch eine höhere Anzahl an Ladungsträgern erreicht werden, welche mindestens im Bereich des reinen Elektrolyten liegt. Die relativ niedrige Grenzleitfähigkeit des Separators lässt sich zum einen durch den Elektrolytanteil von 52% wie auch durch die zweidimensionale Porenstruktur, welche Diffusionsprozesse erschwert und evtl. Ionenpaarbildung begünstigt, erklären.

Zwischen Elektrolytaufnahme und Grenzleitfähigkeit ist allerdings kein signifikanter Trend festzustellen. Dagegen ist eine geringe Abhängigkeit zum Hartsegment-Anteil der reinen Membran mit einer Abnahme der Grenzleitfähigkeit zu beobachten. Sehr stark ist dieser Trend bei nur geringen Hartsegment-Anteilsänderungen bei den Probenreihen PUR-10000 und PUR-6000 ausgeprägt. Aufgrund der unterschiedlich starken Abnahme der Grenzleitfähigkeit mit zunehmendem Hartsegment-Anteil je linearer PEG-Komponente, ist davon auszugehen, dass der reine Hartsegment-Anteil nicht allein ausschlaggebend ist, sondern auch der Anteil der linearen PEG-Komponente bzw. deren Kettenlänge.

Beim Vergleich zwischen den vollständig gequollenen und teilgequollenen Proben PUR-6000-3.3+ und PUR-10000-3.3+, ist im Wesentlichen eine Zunahme der Grenzleitfähigkeit zu beobachten. Dieses ist insofern überraschend, da gemäß Abschnitt 4.9 die Grenzleitfähigkeit ein Maß für die Ladungsträgeranzahl darstellt^[172] und daher bei Verringerung des Elektrolytanteils eine Verringerung der Grenzleitfähigkeit zu erwarten ist. Deutlicher wird dieser Trend bei der Darstellung der Grenzleitfähigkeit in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen linearen Ethylenoxid-Gruppen zu Lithium-Ionen (s. Abb. 108). Während für die vollständig gequollenen Proben das Verhältnis bei ca. 8 liegt, wird dieses bei den teilgequollenen Membranen zu höheren Werten verschoben. Diese Proben weisen gleichzeitig auch höhere Grenzleitfähigkeiten auf. Dieses deutet darauf, dass mit einem steigenden Ethylenoxid-Gruppen zu Lithium-Ionen-Verhältnis mehr Ladungsträger vorliegen. Dieses steht in Übereinstimmung mit Simulationen an reinen PEG-Polymerelektrolyten.^[285] In diesem Fall lässt sich der beobachtete Trend durch mehr freie Koordinationsstellen an den PEG-Ketten erklären, sodass eine höhere Anzahl an Lithium-Ionen gleichzeitig wandern kann.

Somit kann geschlussfolgert werden, dass zum einen die Urethangruppen (Hartsegment-Anteil) aber insbesondere auch die Anzahl linearer Ethylenoxid-Gruppen für die Grenzleitfähigkeit und somit auch für die Leitfähigkeit von Bedeutung sind. Es ist auffällig, dass bei einem Verhältnis zwischen linearen Ethylenoxid-Gruppen und Lithium-Ionen von ca. 20 eine sehr hohe Grenzleitfähigkeit erhalten wird. Dieses ist ansonsten ein bekanntes Optimum für reine PEG-(Gel)-Polymer-Elektrolyte^[79,285] und unterstützt somit die Schlussfolgerung, dass das PEG-Netzwerk bei den in dieser Arbeit hergestellten Membranen maßgeblich in den Ladungstransport involviert ist.

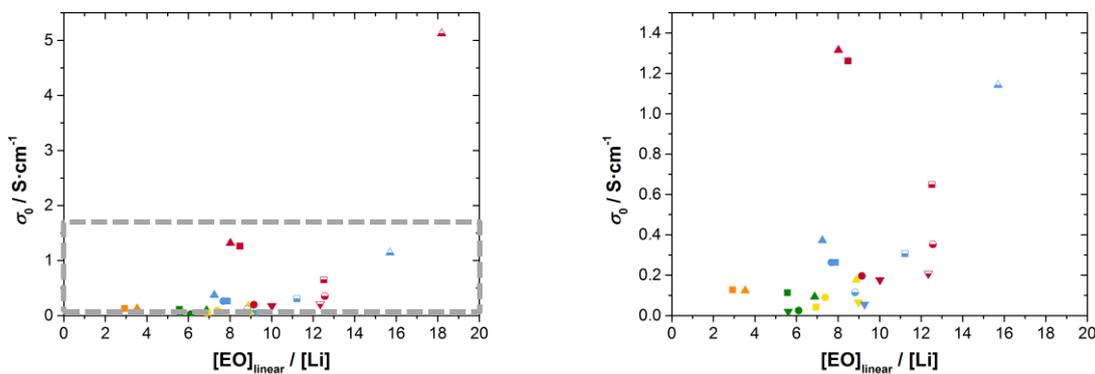


Abb. 108: Grenzleitfähigkeit in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen linearen Ethylenoxid-Gruppen und Lithium-Ionen. Rechts ist der grau gestrichelte Bereich vergrößert dargestellt. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben.

Neben der geringeren Anzahl an freien Koordinationsstellen der linearen Ethylenoxid-Gruppen kann auch das volumenähnliche Verhalten der maximal aufgequollenen Proben PUR-10000-3.3+ und PUR-6000-3.3+ zu einer Verringerung der Grenzleitfähigkeit führen. Während bei der maximalen Elektrolytaufnahme dementsprechend nahezu Volumen-Verhalten des Elektrolyten vorliegt, welches durch Übereinstimmung der Grenzleitfähigkeit und Aktivierungsenergie mit den Werten des reinen Flüssigelektrolyten verdeutlicht wird, kann bei einer geringeren Elektrolytaufnahme ein Volumen-Verhalten des Flüssigelektrolyten verhindert werden und positive Interaktionen zwischen linearer PEG-Komponente und Leitsalz ermöglicht werden, welche in einer hohen Leitfähigkeit, erhöhten Grenzleitfähigkeit aber auch einer erhöhten Aktivierungsenergie (aufgrund der Polymer-Leitsalz-Interaktion) resultieren.

5.5.8 Fazit Polyurethan

Zusammenfassend sind in Abb. 109 die Ergebnisse der Struktureigenschaftenbeziehungen qualitativ zusammengefasst. Dargestellt sind die Effekte in Abhängigkeit des abnehmenden Hartsegment-Anteils und in Abhängigkeit des Anteils linearem PEG der jeweiligen Polyurethan-Membran.

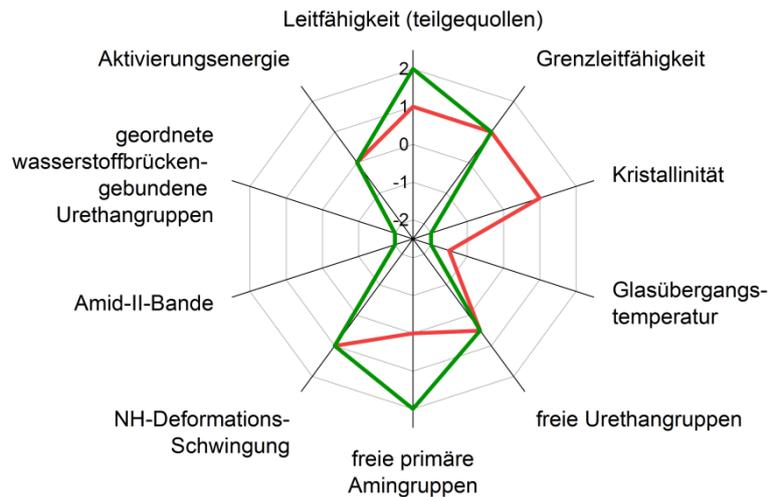


Abb. 109: Qualitative Struktureigenschaftenbeziehung mit abnehmendem Hartsegment-Anteil (rot) und zunehmendem Anteil linearem PEG (grün) der Polyurethan-Membranen. Hierbei symbolisiert das Vorzeichen eine Abnahme (negativ) oder Zunahme (positiv) und der Betrag die Größe der jeweiligen Ab- bzw. Zunahme.

Bei Betrachtung dieser Darstellung ist zu berücksichtigen, dass eine Erhöhung des Anteils linearem PEG auch immer eine Abnahme des Hartsegment-Anteils zur Folge hatte. Dementsprechend deuten insbesondere gegenläufige Bewegungen darauf hin, dass diese Eigenschaft nicht mit den anderen Eigenschaften in einem Zusammenhang steht. Dieses sticht für die Kristallinität und die mittels Infrarot-Spektroskopie bestimmten Anteile an freien Aminogruppen hervor. Somit kann gefolgert werden, dass kein direkter Zusammenhang zu den elektrochemischen Eigenschaften besteht. Gleiches gilt auch für die in dieser Abbildung nicht dargestellte Schmelztemperatur der kristallinen Domänen und die Stufenhöhe des Glasüberganges. Daneben ist zu berücksichtigen, dass eine Erniedrigung des Hartsegmentanteils über größere Bereiche mit einer drastischen Erhöhung des PEG-Molekulargewichts einhergeht.

Einen deutlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben der Gewichtsanteil des linearen PEG, sowie indirekt dessen Molekulargewicht. Zu beobachten ist, dass die Proben mit dem höchsten Anteil freier Urethan-Gruppen auch die höchste Leitfähigkeit zeigen. Daneben erfolgt parallel zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit eine Abnahme des Anteils der geordneten wasserstoffbrückengebundenen Urethangruppen und der Amid-II-Bande. Dieses hat eine Erhöhung des Signals der NH-Deformationsschwingung zur Folge, in das sich die Amid-II-Bande aufspaltet, sofern die Urethangruppe nicht mehr in einer *trans*-Konformation vorliegt.

Daneben wird der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeitserhöhung und Erhöhung der Grenzleitfähigkeit deutlich, während die Aktivierungsenergie nur unwesentlich variiert. Der Einfluss der Glasübergangstemperatur ist unklar, da sich hier die beiden Kurven nicht deckungsgleich verhalten. Allerdings ist in beiden Fällen eine Abnahme der Glasübergangstemperatur zu beobachten. Dieses deutet darauf, dass Verringerung der die Glasübergangstemperatur ebenfalls als ein Faktor zur Leitfähigkeitssteigerung angesehen werden kann.

Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass, je geringer die Quervernetzung ist, desto höher die Leitfähigkeit ist. Des Weiteren kann über den Elektrolytanteil die Leitfähigkeit sowie die Härte der Komposite beeinflusst werden. Insgesamt zeigen die Proben PUR-6000-3.3+, PUR-10000-3.3 und PUR-10000-3.3+ die vielversprechendste Leitfähigkeitsperformance. Wobei die Proben PUR-6000-3.3+ und PUR-10000-3.3+ als Elektrolyt-Komposit bereits bei der Verarbeitung ein niederviskoses Verhalten zeigen, weshalb für eine weitere Optimierung insbesondere das Material PUR-10000-3.3 ausgewählt wurde.

5.6 Silica-Polyurethan-Komposit

5.6.1 Synthese

Als Kombination aus den Projekten sollte versucht werden, Silica-Nanopartikel in die Polyurethanmembran kovalent gebunden einzubringen (vgl. Kap. 3). Hierfür wurde das NH₂-funktionalisierte Material 4, welches mittels Mörser zerkleinert wurde, in die Polyurethansynthese eingebracht.

Die NH₂-Funktionalisierung der Oberfläche wurde gewählt, da diese mit dem Isocyanat unter Bildung von Harnstoffgruppen reagiert, wodurch eine kovalente Verknüpfung zum Polymernetzwerk erwartet werden kann.

Dieser Ansatz führte allerdings nicht zu freistehenden Membranen, sondern nur zu Bruchstücken. Daher wurde das Lösungsmittel Toluol gegen Dichlormethan ausgetauscht. Dieses ermöglichte freitragende Membranen, die allerdings große Makroporen aufweisen. Diese Porenbildung konnte schließlich durch eine Optimierung der Temperaturstufen sowie deren Haltezeiten verringert werden. In Abb. 110 sind jeweils repräsentative Fotos der erhaltenen Komposite abgebildet.

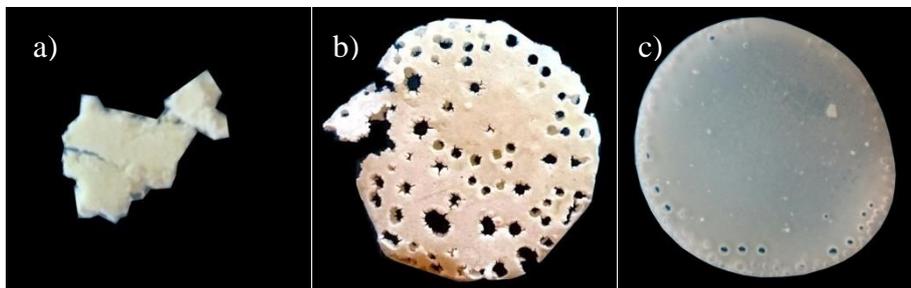


Abb. 110: Fotos repräsentativer Silica-Komposite nach unterschiedlichem Herstellungsprozess: a) Kap. 9.1.5 , b) Austausch des Lösungsmittels Toluol gegen Dichlormethan und c) Kap. 9.1.6 (zusätzlich veränderte Temperaturstufen gegenüber b)).

Als Polyurethansysteme wurden die Systeme PUR-10000-3.3 und PUR-10000-3.3+ gewählt (siehe Kap. 5.5.8). Da die auf diesem Weg hergestellten Membranen PUR-10000-3.3+ im Elektrolyt gelöst wurden, wurden diese verworfen. Folglich wird hier ausschließlich auf das Silica-PUR-Komposit-Material mit PUR-10000-3.3 eingegangen.

Die Nomenklatur wird erweitert mit einem vorgestelltem SiO_2 sowie dessen prozentualen Massenanteil im Komposit z.B. SiO_2 -5-PUR-10000-3.3 für das Komposit mit einem Silica-Massenanteil von 5 %. Es wurden Komposite mit einem Silica-Massenanteil von 0,5, 1 und 5 % hergestellt und aufgrund der veränderten Syntheseprozedur zusätzlich eine silicafreie Probe (als SiO_2 -0-PUR-10000-3.3 gekennzeichnet). Zur Überprüfung des Einflusses der veränderten Syntheseprozedur sowie des Silica-Anteils wurden die Proben mittels Thermoanalyse, IR, DSC, Pyknometrie und 1-Butanol-Aufnahme analysiert und anschließend als Gel-Polymer-Elektrolyt charakterisiert. Zum Vergleich mit den Werten der silicafreien Polyurethane wurde die Y-Abszissen-Skalierung jeweils orientiert an den korrespondierenden Abbildungen der silicafreien Polyurethanmembranen gewählt.

5.6.2 Untersuchung mittels Infrarot-Spektroskopie

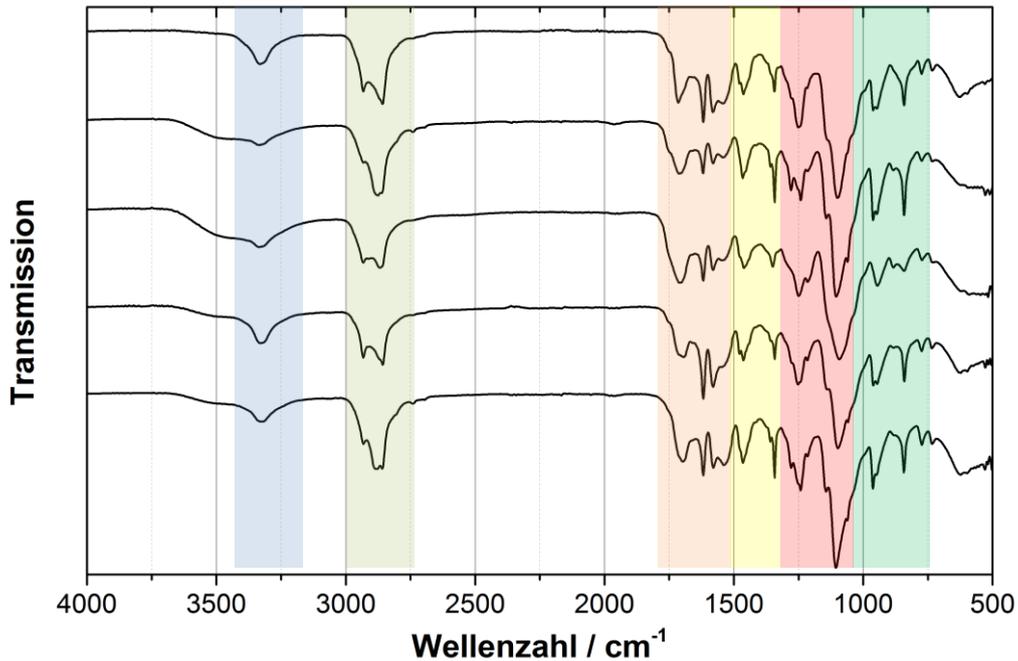


Abb. 111: IR-Spektren der Proben PUR-10000-3.3 (oben) sowie absteigend die korrespondierenden Silica-Komposite mit 0, 0.5, 1 und 5 % Silica-Massenanteil.

Tab. 58: Schwingungszuordnung der in Abb. 111 markierten Wellenzahlbereichen.

Wellenzahlbereich / cm^{-1}	Mögliche Banden ^[149,150,239,240,286]
3200 – 3500	$\nu_{\text{as}} \& \nu_{\text{s}} \text{NH}_2, \nu \text{NH}, \nu \text{OH}$
2800 – 3000	$\nu_{\text{as}} \& \nu_{\text{s}} \text{CH}_2$
1500 – 1750	$\nu \text{CO}, \delta \text{NH}_2, \text{gekoppelt } \delta \text{NH} \text{ und } \nu \text{CN}, \text{Amid I (Urethan und Urea), Amid II (Urethan)}$
1300 - 1500	Amid II (Urea), Amid III, $\delta \text{CH}_2, \omega \text{CH}_2$
1000 – 1300	$\nu_{\text{as}} \text{C-O-C}, \nu_{\text{as}} \text{Si-O-Si}, \tau \text{CH}_2, \nu \text{CC}, \nu \text{CO}$
700 - 1000	Amid IV, V und VI, $\omega \text{NH}_2, \nu_{\text{s}} \text{C-O-C}, \nu \text{CO}, \rho \text{CH}_2, \nu \text{Si-OH}, \nu_{\text{s}} \text{Si-O-Si}$

In den Infrarot-Spektren sind keine signifikanten Unterschiede zur Probe PUR-10000-3.3 festzustellen. Daher wird auf den Abschnitt 5.5.2 verwiesen. Die silicaspezifischen Banden (insbesondere die asymmetrische Si-O-Si-Valenzschwingung) werden überlagert. Im Falle der asymmetrischen Si-O-Si-Valenzschwingung z.B. im Wesentlichen durch die asymmetrischen C-O-C-Valenzschwingung der Polyetherkomponenten.

5.6.2.1 Analyse der Vernetzungsgruppen

Zur Charakterisierung der Polymervernetzung wird der Wellenzahlbereich zwischen 1500 und 1750 cm^{-1} näher betrachtet (vgl. Abschnitt 5.5.2.1).

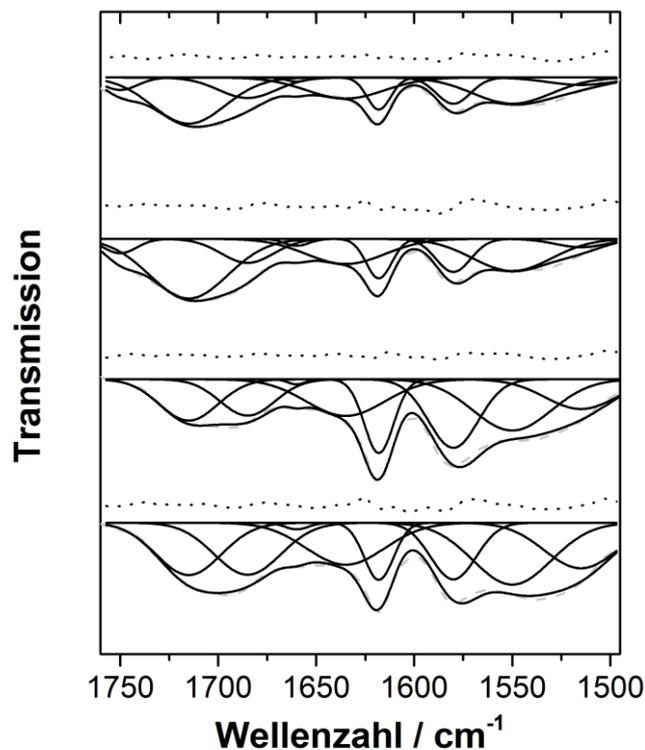


Abb. 112: Fit-Daten für die Proben SiO_2 -PUR-10000-3.3 mit zunehmendem Silica-Anteil (von oben nach unten). Als durchgezogene Linie jeweils die einzelnen Gauß-Fits, sowie die daraus errechnete kumulative Kurve. Als gestrichelte Linie ist das Originalspektrum hinterlegt. Die gepunktete Kurve über den Fits stellt die Differenz zwischen den kumulativen Fit-Daten und dem gemessenen Spektrum dar.

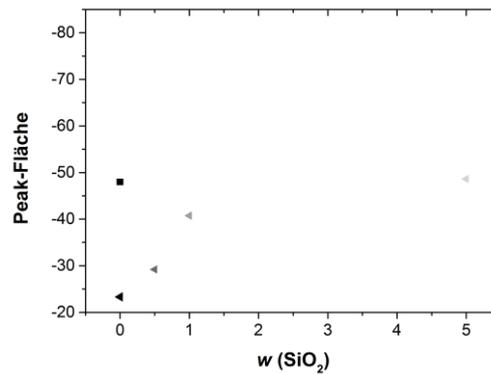


Abb. 113: Fläche der gefitteten Peaks im Verhältnis zum Silica-Massenanteil. ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO₂-PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

Beim Vergleich der gefitteten Peak-Flächen in Abhängigkeit des Silica-Anteils ist eine Zunahme mit steigendem Silica-Anteil festzustellen (siehe Abb. 113). Im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 weist die Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 eine nur ca. halb so große Fläche auf. Dieses wird vermutlich primär an der Verwendung eines anderen Messgerätes und der damit veränderten Strahlungs-Eindringtiefe liegen (siehe Abschnitt 9.3.8). Ein Einfluss der veränderten Syntheseprozedur kann allerdings nicht ausgeschlossen werden. Da im Folgenden lediglich das Verhältnis der jeweiligen Peak-Fläche zur Fläche des kumulativen Fits betrachtet wird, hat dieses keinen Einfluss auf die weiteren Ergebnisse. Eine Zunahme der Peak-Flächen mit zunehmendem Silica-Anteil lässt sich durch die Amin-Funktionalisierung der Silica-Partikel erklären. Durch Einbringung der Silica-Partikel wird somit die Konzentration der Gruppen erhöht, die mit dem Isocyanat umgesetzt werden können.

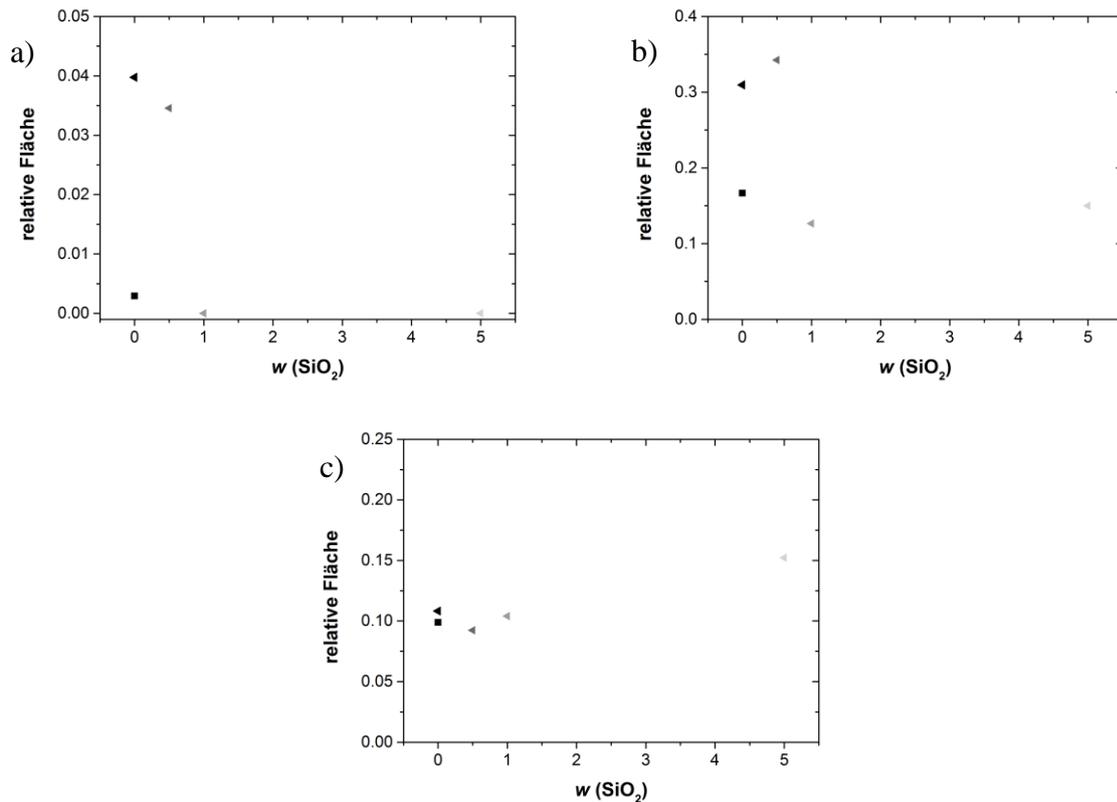


Abb. 114: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl: a) 1750 cm^{-1} , b) 1712 cm^{-1} und c) 1685 cm^{-1} . ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO₂-PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

In Abb. 114 sind die relativen Peak-Flächen für die Urethan zugeordneten C-O-Valenzschwingungen dargestellt. Im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 ist bei der Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 eine deutlich höhere relative Peak-Fläche für die Peaks bei 1750 und 1712 cm^{-1} festzustellen, während die relative Peak-Fläche bei 1685 cm^{-1} nahezu identisch ist. Somit ist der Anteil freier Urethangruppen und ungeordneter wasserstoffbrückengebundener Urethangruppen erhöht. Insgesamt ist durch die veränderte Syntheseprozedur eine Zunahme des Urethangruppen-Anteils zu beobachten. Ursächlich hierfür sind vermutlich zum einen die langsamere Erhöhung der Temperatur, sowie die höhere Beweglichkeit der linearen PEG-Komponente in Dichlormethan.

Mit zunehmendem Silica-Anteil ist im Wesentlichen eine Abnahme der relativen Peak-Flächen für die Wellenzahlen 1750 und 1715 cm^{-1} sowie eine leichte Zunahme der relativen Fläche des Peaks bei 1685 cm^{-1} zu beobachten. Somit nimmt der Anteil an ungebundenen Urethangruppen sowie ungeordnete wasserstoffbrückengebundener Urethangruppen ab, während der Anteil geordneter wasserstoffbrückengebundener Urethangruppen oder freier Harnstoffgruppen leicht zunimmt.

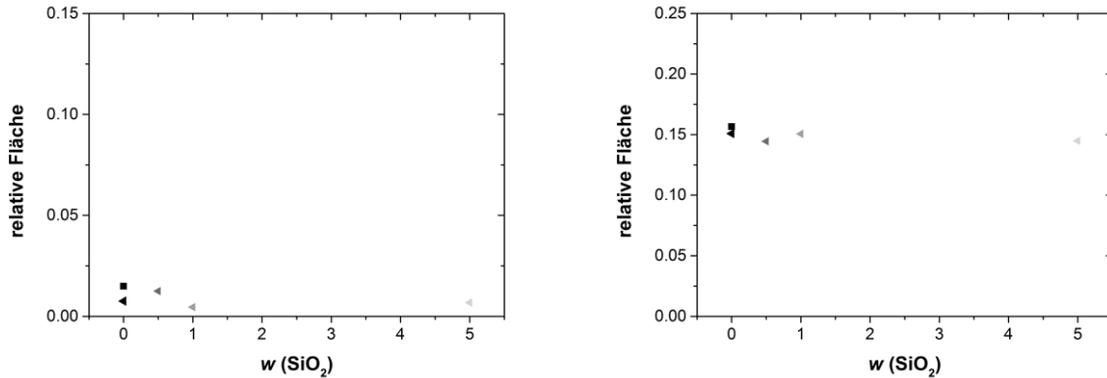


Abb. 115: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl 1660 cm^{-1} (links) und 1635 cm^{-1} (rechts). ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO_2 -PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

In Bezug auf die Harnstoff-Gruppen zeigen die diesen Banden zugeordneten Peaks (1660 und 1635 cm^{-1}) keine veränderten relativen Flächen (siehe Abb. 115) sowohl in Bezug auf das unterschiedliche Syntheseprozedere wie auch in Abhängigkeit zum Silica-Anteil. Dementsprechend scheinen die veränderte Synthese sowie der Zusatz an Silica keinen signifikanten Einfluss auf die wasserstoffbrückengebundenen Harnstoff-Gruppen zu haben.

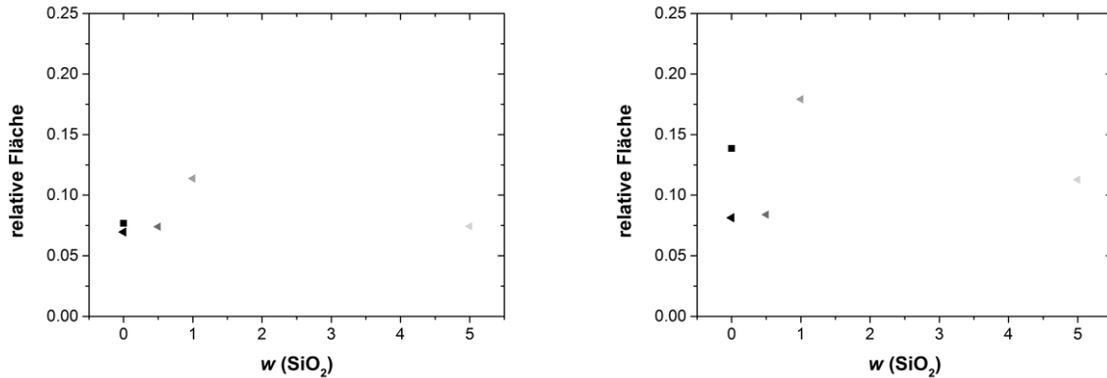


Abb. 116: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl 1618 cm^{-1} (links) und 1580 cm^{-1} (rechts). ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO₂-PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

Die relativen Peak-Flächen der primären Amine zugeordneten Banden bei 1618 und 1580 cm^{-1} sind in Abb. 116 dargestellt. Für die relativen Peak-Flächen ist keine signifikante Veränderung der relativen Flächengröße zu beobachten, während bei dem Peak bei 1580 cm^{-1} die relative Fläche im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 nahezu halbiert wird und mit zunehmendem Silica-Anteil zunimmt. Hierbei sticht allerdings die Probe SiO₂-1-PUR-10000-3.3 mit einer fast dreifach größeren relativen Fläche heraus. Summiert kann geschlussfolgert werden, dass mit steigendem Silica-Anteil der Anteil freier Amine zunimmt. Dieses kann unter anderem auch durch die Oberflächenfunktionalisierung verursacht werden. Allerdings ist die Stoffmenge an silicagebundenen Amin-Gruppen in der Synthese deutlich geringer als die Stoffmenge an Isocyanat (für 5 % Silica liegt diese bei ca. 4.5 % der Isocyanat-Stoffmenge). Dementsprechend ist davon auszugehen, dass eher das durch die Silica-Partikel belegte Volumen, welches das Aufeinandertreffen von Isocyanat und Hydroxylgruppe des Polyols erschwert, für diesen Trend ursächlich ist.

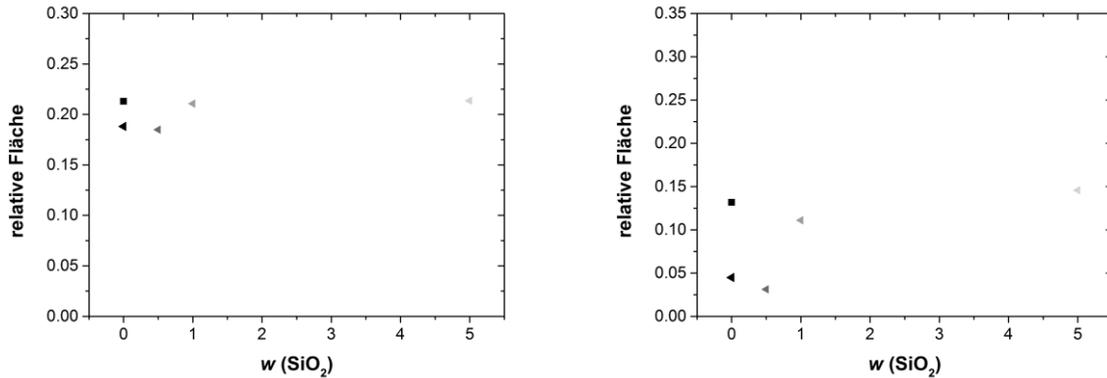


Abb. 117: Relative Fläche je Peak für die Wellenzahl 1550 cm^{-1} (links) und 1515 cm^{-1} (rechts). ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO_2 -PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

Die Peaks bei 1550 und 1515 cm^{-1} können der Amid II Bande zugeordnet werden. In Abb. 117 ist die Abhängigkeit der relativen Peak-Fläche dieser Banden in Abhängigkeit des Silica-Anteils dargestellt. Für die relative Peak-Fläche bei 1550 cm^{-1} ist keine veränderte Größe festzustellen. Für die Peak-Fläche bei 1515 cm^{-1} ist dagegen eine Verringerung durch die modifizierte Synthese zu beobachten. Mit zunehmendem Silica-Anteil wird die relative Fläche erhöht. Somit kann geschlussfolgert werden, dass durch die modifizierte Syntheseprozedur der Anteil wasserstoffbrückengebundener Urethangruppen abnimmt und mit zunehmendem Silica-Anteil steigt. Somit steht dieses in Übereinstimmung mit dem beobachteten Trend für die Peaks bei 1750 und 1715 cm^{-1} .

Die Infrarot-Spektren zeigen somit, dass sich durch die veränderte Syntheseprozedur nur geringe Veränderungen bei dem Verhältnis der Vernetzungsgruppen ergeben. Am deutlichsten sind die Unterschiede der freien und ungeordneter Wasserstoff-verbrückten Urethangruppen, deren Anteil durch die modifizierte Synthese erhöht wird. Mit zunehmendem Silica-Anteil nimmt dieser Anteil wiederum ab und der Anteil geordneter Wasserstoff-verbrückter Urethangruppen wie auch freier Harnstoffgruppen nimmt zu.

5.6.3 Untersuchung mittels DSC

In Abb. 118 sind die Thermogramme des zweiten Heizzyklus der unterschiedlichen SiO₂-PUR-10000-3.3-Proben sowie zum Vergleich der Probe PUR-10000-3.3 vorgestellt.

Festzustellen ist, dass die Thermogramme aller vier Proben der des Materials PUR-10000-3.3 sehr ähnlich sind. Allerdings scheinen Glasübergangstemperatur, Stufenhöhe dieser sowie Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie verschoben zu sein. Außerdem zeigen die Proben SiO₂-0-PUR-10000-3.3 und SiO₂-0.5-PUR-10000-3.3 ein „Cold crystallization“ Verhalten (siehe Abschnitt 5.5.4). Allerdings ist dieses nur für einen sehr geringen Anteil der kristallinen Domänen im Vergleich zum Schmelzpeak der Fall, weshalb dieses nicht näher betrachtet wird. Im Folgenden werden die Veränderungen von Glasübergangstemperatur, Stufenhöhe dessen sowie Schmelztemperatur und Schmelzenthalpie in Abhängigkeit der Synthese und des Silica-Anteils analysiert.

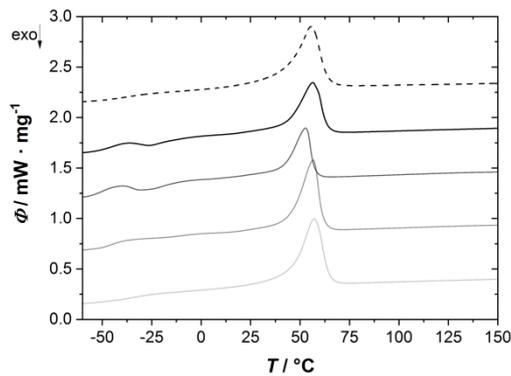


Abb. 118: DSC-Thermogramme mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in Stickstoffatmosphäre von der Probe PUR-10000-3.3 (gestrichelt) und der Probenreihe SiO₂-PUR-10000-3.3 mit zunehmendem Silica-Anteil jeweils von oben nach unten (0, 0,5, 1 und 5 % SiO₂). Die Kurven sind jeweils mit einem Offset von $0,5 \text{ mW} \cdot \text{mg}^{-1}$ verschoben dargestellt.

In Abb. 119 ist die Glasübergangstemperatur sowie die Stufenhöhe des Glasübergangs in Abhängigkeit des Silica-Anteils dargestellt. Bezüglich der Glasübergangstemperatur ist eine Abnahme der Temperatur durch die modifizierte Synthese zu beobachten. Mit zunehmendem Silica-Anteil ist eine leichte Abnahme der Temperatur mit zunehmendem Silica-Anteil zu beobachten. Dieses lässt sich durch eine abnehmende Quervernetzung des Polymers mit zunehmendem Silica-Anteil erklären, da das Silica durch die Amin-Funktionalisierung einen weiteren möglichen Reaktionspartner für das Isocyanat aufweist. Dieses steht somit in Übereinstimmung mit den in Abb. 95 aufgezeigten Zusammenhang zwischen Glasübergangstemperatur und Isocyanat-Konzentration. Die Stufenhöhe des Glasübergangs ist bei den silicafreien Proben nahezu identisch. Dementsprechend scheint die modifizierte

Syntheseprozedur keinen wesentlichen Einfluss auf die Stufenhöhe des Glasübergangs zu haben. Durch Zusatz der Silica-Partikel wird für die Proben mit 0.5 und 1 % Silica eine Steigerung der Stufenhöhe festgestellt, während die Stufenhöhe bei der Probe mit 5 % Silica einen geringfügig niedrigeren Wert im Vergleich zur silicafreien Probe aufweist. Zwei gegenläufige Effekte sind hierbei als Erklärung heranzuziehen. Die höhere Wärmekapazität des Silicas führt zu einer Zunahme der Stufenhöhe, wohingegen das Silica eine Kristallinität des Polymers begünstigt (s. Abb. 121) und somit auch bei zunehmenden Konzentration zu einer Reduktion der Stufenhöhe beiträgt.

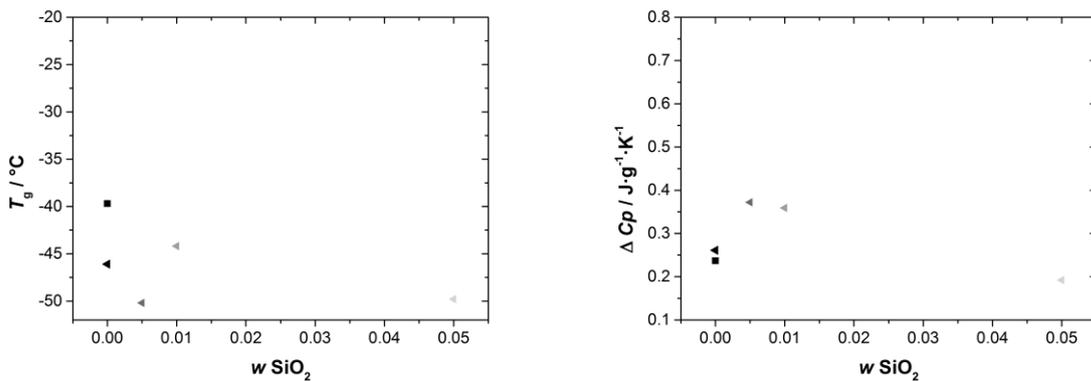


Abb. 119: Glasübergangstemperatur (links) und Stufenhöhe des Glasübergangs (rechts) in Abhängigkeit des Silica-Anteils. ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◀ symbolisiert SiO₂-PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

Der Verlauf der Schmelztemperatur und der Schmelzenthalpie in Abhängigkeit des Silica-Anteils ist in Abb. 120 dargestellt. Hinsichtlich der Schmelztemperatur ist weder durch die modifizierte Synthese noch durch den Zusatz der Silica-Partikel eine Veränderung zu beobachten. In Bezug auf die Schmelzenthalpie ist durch die veränderte Synthese dagegen eine Reduzierung festzustellen. Mit zunehmendem Silica-Anteil steigt der Wert dieser auf das Maß der Probe PUR-10000-3.3. Für die Schmelzenthalpie maßgeblich ist die lineare Polyol-Komponente (vgl. Kap. 5.5.4). Daher wird dieser Trend näher auf Basis der Kristallinität (Gleichung 49) der linearen PEG-Komponente in Abhängigkeit des Silica-Anteils betrachtet (siehe Abb. 121).

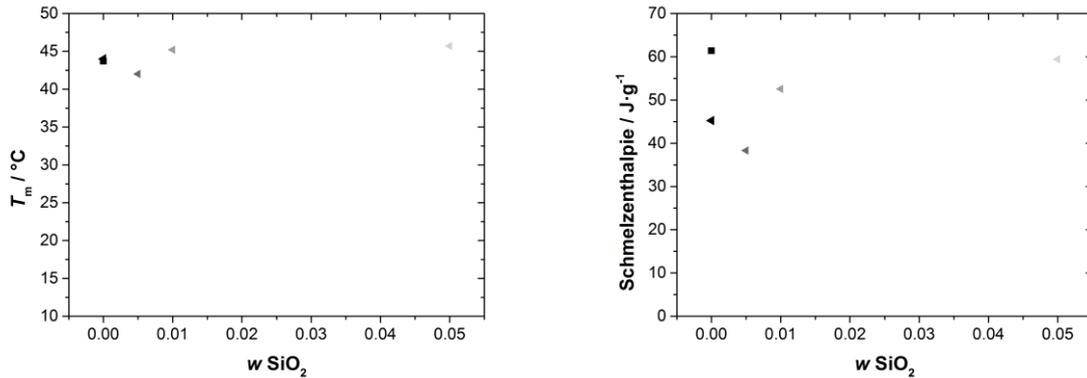


Abb. 120: Schmelztemperatur (links) und Schmelzenthalpie (rechts) in Abhängigkeit des Silica-Anteils. ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO_2 -PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

Es ist zu beobachten, dass durch den Zusatz der Silica-Partikel die Kristallinität von ca. 0.35 auf knapp über 0.5 gesteigert wird. Dieses ist insofern überraschend, als dass der Zusatz von Silica-Partikeln in der Regel eine Reduktion der Kristallinität zur Folge hat.^[90,287,288] Ursächlich für diesen Trend ist vermutlich die Aminfunktionalisierung der Partikel. Diese können mit dem Isocyanat reagieren, sodass das Verhältnis Isocyanat zu Polyol kleiner wird und es daher vom Trend her einer Reduktion des Isocyanat-Anteils der silicafreien Polyurethane entspricht und damit die gleiche Ursache hat wie die Veränderung der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Silica-Anteil. Daneben könnten die Silica-Partikel aber auch das Maß an Polymer-Verschlaufungen reduzieren und dadurch ebenfalls die Kristallinität steigern (vgl. Abschnitt 5.5.4 und Abb. 97).

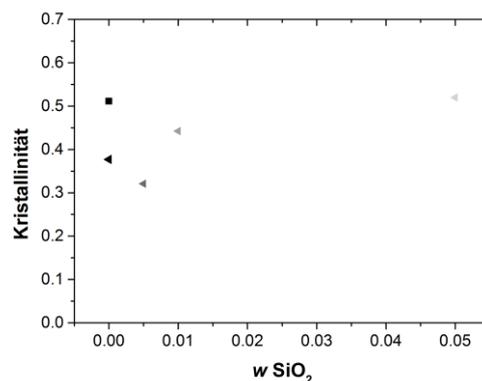


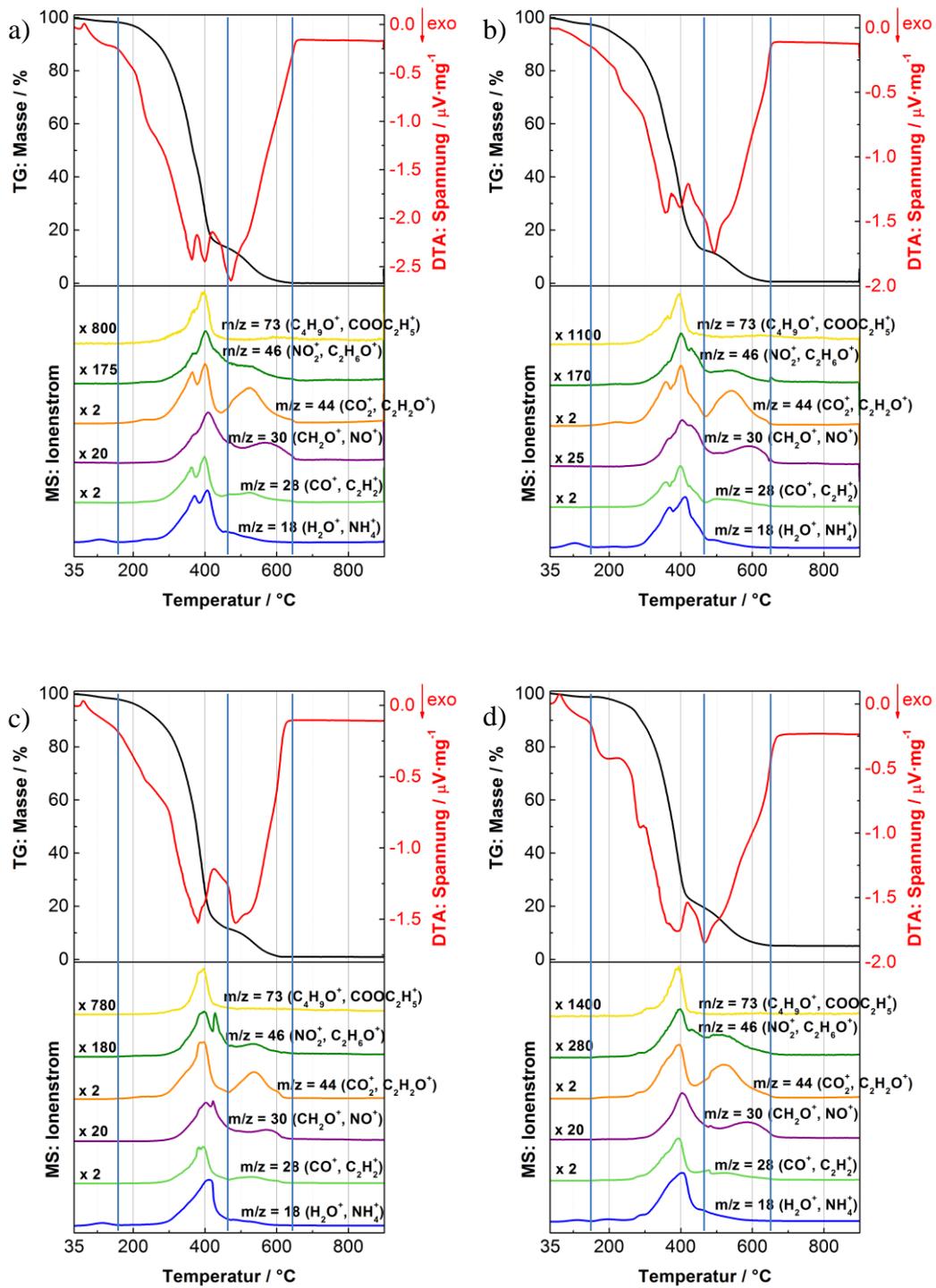
Abb. 121: Kristallinität der linearen Polyol-Komponente in Abhängigkeit des Silica-Anteils. ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO_2 -PUR-10000-3.3 wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

5.6.4 Untersuchung mittels Thermoanalyse

Mit Hilfe der Thermoanalyse (Thermogravimetrie mit gekoppelter Massenspektrometrie der Verbrennungsprodukte) wurden die Membranen hinsichtlich ihres Silica-Anteils charakterisiert und die temperaturabhängige Zersetzung untersucht. Des Weiteren wurden die Proben auf thermoanalytische Unterschiede durch die veränderte Syntheseprozedur analysiert.

In Abb. 122 sind die Ergebnisse der Thermoanalyse der SiO₂-PUR-Proben sowie zum Vergleich das im Abschnitt 5.5.5 vorgestellte Ergebnis (Abb. 98) der Probe PUR-10000-3.3 dargestellt.

Vom grundsätzlichen temperaturabhängigen Verlauf der Signale stehen die silicahaltigen Proben sowie die silicafreie Probe nach modifizierter Synthese in Übereinstimmung mit dem Verlauf der Probe PUR-10000-3.3. Im Temperaturbereich bis 160 °C ist die Abspaltung physisorbierten Wassers zu beobachten, was durch ein endothermes DTA-Signal und einem Peak im Ionenstrom m/z 18 verifiziert wird. Anschließend erfolgt bei höheren Temperaturen ein zweistufiger Zerfall des Polyurethans. Die hierzu korrespondierenden Ionenströme stehen in Übereinstimmung zu den bereits beschriebenen der Probe PUR-10000-3.3, weshalb auf Abschnitt 5.5.5 verwiesen wird. Die jeweiligen Restmassen entsprechen dem angestrebten Silica-Anteil, sodass dieses als Nachweis für den Mengenanteil an Silica-Anteil gewertet werden kann.



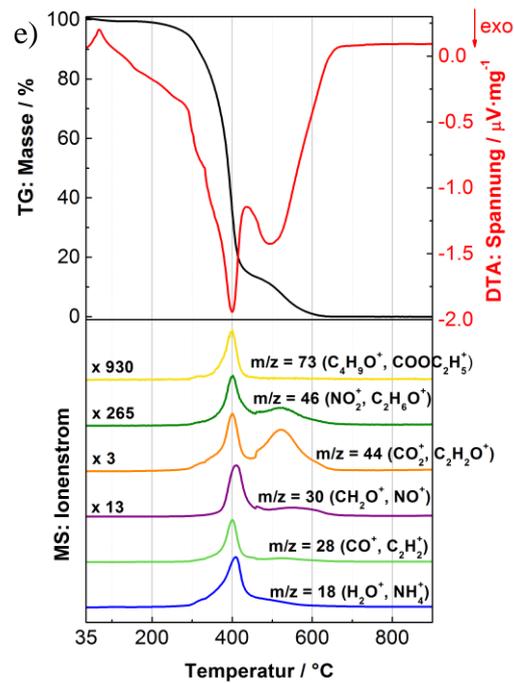


Abb. 122: Ergebnisse der Thermoanalyse (oben: TG: Schwarze Linie, DTA: Rote Linie, unten: Ionenströme) der Polyurethanproben bei einer Heizrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ in einem Sauerstoff-Argon-Volumenstrom (20/80) von $0.33 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$; a) $\text{SiO}_2\text{-0-PUR-10000-3.3}$, b) $\text{SiO}_2\text{-0.5-PUR-10000-3.3}$, c) $\text{SiO}_2\text{-1-PUR-10000-3.3}$, d) $\text{SiO}_2\text{-5-PUR-10000-3.3}$ und e) PUR-10000-3.3 .

Tab. 59: Massenverluste und Restmasse in Abhängigkeit der jeweiligen Temperaturstufen.

Temperatur- Bereich	Massenverlust / %				
	SiO ₂ -0-PUR- 10000-3.3	SiO ₂ -0.5- PUR-10000- 3.3	SiO ₂ -1-PUR- 10000-3.3	SiO ₂ -5-PUR- 10000-3.3	PUR-10000- 3.3
25 – 160 °C	1.7	2.8	2.1	1.1	0.5
160 °C - Wendepunkt	84.8	84.7	86.3	79.2	86.5
Wendepunkt – 660 °C	13.4	11.8	10.6	14.4	12.9
660 - 900	0.1	0.1	0.0	0.2	0.1
Restmasse	0.0	0.6	1.0	5.1	0.0

Im Unterschied zur Probe PUR-10000-3.3 weisen alle Proben, welche mit der modifizierten Synthese hergestellt wurden, bei der ersten Massenverluststufe ein breiteres DTA-Signal auf und bei den Proben mit 0 und 0.5 % Silica sogar zwei Peaks. Diese Auffälligkeiten weisen ebenfalls auch die Ionenströme auf. Des Weiteren ist als deutlicher Unterschied zwischen den Proben nach modifizierter Synthese zu der Probe PUR-10000-3.3 der prozentuale Massenverlust bis 160 °C aufzuführen. Dieser ist bei den SiO₂-PUR-Proben deutlich erhöht. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Proben nach der modifizierten Synthese eine höhere Wasser-Adsorption aufweisen und somit vermutlich hydrophiler sind.

Tab. 60: Temperaturen zu charakteristischen Temperaturen der in Abb. 122 vorgestellten thermogravimetrischen Untersuchungen.

	SiO ₂ -0- PUR- 10000-3.3	SiO ₂ -0.5- PUR- 10000-3.3	SiO ₂ -1- PUR- 10000-3.3	SiO ₂ -5- PUR- 10000-3.3	PUR- 10000-3.3
Onset erste Stufe / °C	305.7	316.8	360.3	392.7	361.7
Onset zweite Stufe / °C	477.8	507.0	509.9	511.7	497.4
Wendepunkt zwischen erster und zweiter Stufe	460.1	468.4	466.8	464.3	467.4
T 50 % Massenverlust erste Stufe	358.1	365.0	370.3	365.6	385.3
T 50 % Massenverlust zweite Stufe	527.0	545.1	535.5	530.4	532.2
T 50 % des Massenverlustes insgesamt	366.2	373.8	375.7	375	390.2

Der doppelte Peak in der DTA und den Ionenströmen während der ersten Massenverluststufe deutet auf ein Polymernetzwerk mit unterschiedlichen thermischen Stabilitäten. Eine mögliche Erklärung für diese beiden Phänomene könnte der höhere Anteil freier Urethangruppen sein, welcher mittels Infrarot-Spektroskopie festgestellt wurde (s. Kap. 5.6.2.1).

Die prozentualen Massenverluste (siehe Tab. 59) der Stufen ab 160 °C betragen dagegen ähnliche Werte im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3. Lediglich die Probe mit dem höchsten Silica-Anteil sticht etwas heraus mit einem niedrigeren Wert in der ersten Massenverluststufe und einem etwas höheren Wert in der zweiten Massenverluststufe. Diese Änderung könnte auf eine verbesserte thermische Stabilität durch die Silica-Nanopartikel deuten.

Im Unterschied zur Probe PUR-10000-3.3 weisen alle Proben, welche mit der modifizierten Synthese hergestellt wurden, bei der ersten Massenverluststufe ein breiteres DTA-Signal auf und bei den Proben mit 0 und 0.5 % Silica sogar zwei Peaks. Diese Auffälligkeiten weisen ebenfalls auch die Ionenströme auf. Des Weiteren ist als deutlicher Unterschied zwischen den Proben nach modifizierter Synthese zu der Probe PUR-10000-3.3 der prozentuale Massenverlust bis 160 °C aufzuführen. Dieser ist bei den SiO₂-PUR-Proben deutlich erhöht. Somit kann geschlussfolgert werden, dass die Proben nach der modifizierten Synthese eine höhere Wasser-Adsorption aufweisen und somit vermutlich hydrophiler sind.

Im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 ist die Onset-Temperatur der ersten Massenverluststufe bei der Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 zu einer über 50 °C niedrigerer Temperatur verschoben (siehe Tab. 60). Mit steigendem Silica-Anteil steigt diese an bis hin zu einem ca. 30 °C höheren Wert als bei der Probe PUR-10000-3.3. Für die Onset-Temperatur der zweiten Massenverluststufe ist ein ähnlicher Trend festzustellen. Hierbei ist die Onset-Temperatur der Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 20 °C niedriger als bei der Probe PUR-10000-3.3 und bei der Probe SiO₂-5-PUR-10000-3.3 ist die Onset-Temperatur zu einer ca. 15 °C höheren Temperatur gegenüber des Wertes von PUR-10000-3.3 verschoben. Dieser Trend wird außerdem bei den T 50% Temperaturen deutlich, wobei die Proben nach der modifizierten Syntheseprozedur im Durchschnitt niedrigere Temperatur-Werte aufweisen als die Probe PUR-10000-3.3. Die Lage des Wendepunktes im temperaturabhängigen Verlauf der Thermogravimetrie als Trennung zwischen den Stufen ist dagegen nicht signifikant verschoben und liegt für alle Proben zwischen 460 und 470 °C.

Es kann somit geschlussfolgert werden, dass durch die Veränderung der Syntheseprozedur die Materialien geringere Temperaturstabilitäten aufweisen, wobei der Zusatz von Silica diesem Trend entgegenwirkt, sodass die Probe mit 5 % Silica eine höhere Temperaturstabilität aufweist, als die Probe PUR-10000-3.3. Wesentliche Ursache für die geringere Temperaturstabilität wird vermutlich ein höherer Anteil an freien Urethan-Gruppen sein.

5.6.5 Untersuchung mittel *n*-Butanol-Sorption

Mit Hilfe des Pyknometers sowie der 1-Butanol-Aufnahme wurde die Dichte und Porosität für die Silica-Polyurethan-Proben bestimmt. In Abb. 123 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Dichte ist für die beiden silicafreien Proben nahezu identisch, somit scheint der modifizierte Syntheseablauf keinen Einfluss auf diese zu haben. Mit zunehmendem Silica-Anteil nimmt die Dichte zu. Dieses ist aufgrund der höheren Dichte des Silicas zu erwarten und steht in Übereinstimmung mit Literaturdaten.^[152] Die Porosität ist ebenfalls bei den silicafreien Proben annähernd identisch, während mit zunehmendem Silica-Anteil eine geringfügige Abnahme dieser festzustellen ist. Diese liegt aber innerhalb der Streuung der Ergebnisse (vgl. Abb. 99), weshalb hier kein eindeutiger Trend geschlussfolgert werden kann. Der veränderte Syntheseablauf begünstigt allerdings aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur und der damit geringeren Reaktionsgeschwindigkeit ein nachträgliches Verschließen *in situ* entstandenen Poren. Die Porenbildung erfolgt durch Kohlendioxid und verdunstetem Lösungsmittel.

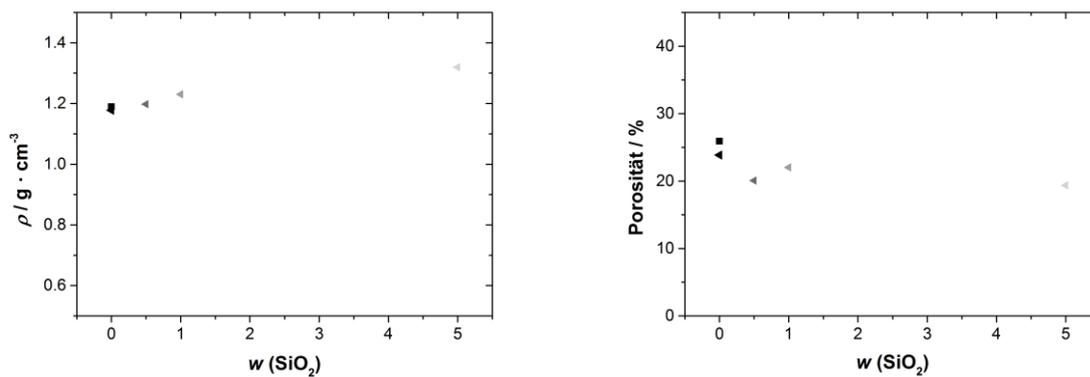


Abb. 123: Dichte (links) und Porosität (rechts) der Polyurethane in Abhängigkeit des Silica-Anteils. ■ symbolisiert PUR-10000-3.3 und ◄ symbolisiert SiO₂-PUR-10000-3.3, wobei die Helligkeit der Graustufe den Silica-Anteil neben der Abszisse zusätzlich verdeutlicht (0, 0.5, 1 und 5 %).

5.6.6 Bestimmung der Leitfähigkeit

Im Folgenden werden die Einflüsse der Silica-Partikel sowie die der modifizierten Synthese auf die Leitfähigkeit als Gel-Elektrolyt mit LP30 betrachtet. Zum Vergleich der Ergebnisse (siehe Abschnitt 5.5.7.3) wurde die maximale Elektrolytaufnahme auf 150 % begrenzt. In Abb. 124 und Tab. 61 sind die Ergebnisse für die Leitfähigkeit bei 25 °C dargestellt.

Die Leitfähigkeit der Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 ist im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 leicht erhöht. Allerdings ist auch die Elektrolytaufnahme etwas erhöht. Daher ist dieses vermutlich die wesentliche Ursache für die veränderte Leitfähigkeit und die modifizierte Syntheseprozedur hat somit keinen maßgeblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit bei 25 °C. Für die Silica-Komposite ist die Leitfähigkeit ebenfalls in ähnlichem Bereich und Unterschiede dieser korrelieren hierbei ebenfalls mit unterschiedlichen Elektrolytaufnahmen.

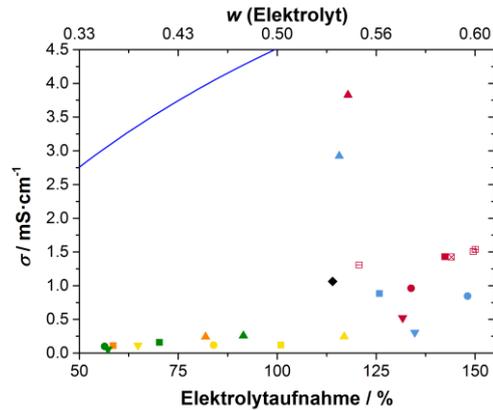


Abb. 124: Leitfähigkeit bei 25 °C gegenüber der Elektrolytaufnahme bzw. des Elektrolytanteils. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ▨ 0.5 %, ▩ 1 % und ▪ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045) als blaue Linie die erwartete Leitfähigkeit nach Feitosa *et al.*^[133]

Tab. 61: Elektrolytaufnahme und Leitfähigkeit der PUR-10000-3.3 Proben mit unterschiedlichem Silica-Anteil

Probenname	Silica-Anteil / %	Elektrolytaufnahme / %	Leitfähigkeit bei 25 °C / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
PUR-10000-3.3	0	142	1.43
SiO ₂ -0-PUR-10000-3.3	0	150	1.50
SiO ₂ -0.5-PUR-10000-3.3	0.5	121	1.30
SiO ₂ -1-PUR-10000-3.3	1.0	144	1.42
SiO ₂ -5-PUR-10000-3.3	5.0	150	1.54

5.6.7 Silica-Polyurethan-Elektrolyt-Komposit

5.6.7.1 Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit

Entsprechend Abschnitt 5.5.7.4 wurden die Silica-Komposit-Proben hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit analysiert. In Abb. 125 sind die Ergebnisse für den Temperaturbereich 5 bis 60 °C dargestellt, sowie zum Vergleich die Daten der Probe PUR-10000-3.3 und Celgard-LP30.

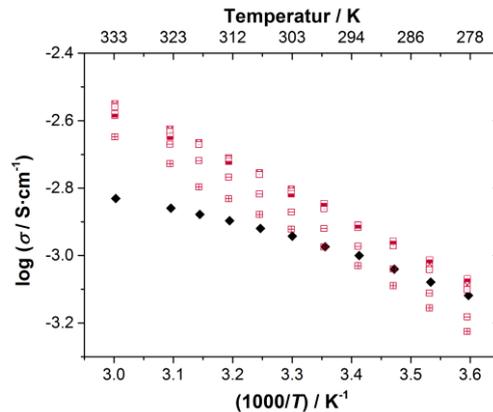


Abb. 125: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ■: 3.3 Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ▤ 0.5 %, ⊠ 1 % und ⊞ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045).

Die silicafreie Probe, welche nach der modifizierten Syntheseprozedur hergestellt wurde, zeigt im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 eine etwas höhere Leitfähigkeitszunahme mit zunehmender Temperatur. Dieses weist bereits auf eine erhöhte Aktivierungsenergie nach Arrhenius (Gleichung 35) hin; dies wird im folgenden Abschnitt näher betrachtet. Die stärkere temperaturabhängige Leitfähigkeitszunahme der Probe SiO₂-0-PUR-10000-3.3 gegenüber der Probe PUR-10000-3.3 hat zur Folge, dass deren Leitfähigkeiten zwischen 5 bis 15 °C nahezu identisch sind und bei höheren Temperaturen die Leitfähigkeit der Probe PUR-10000-3.3 niedrigere Werte aufweist.

Beim Vergleich der silicahaltigen Proben untereinander sowie im Vergleich zur silicafreien Probe fallen keine wesentlichen Unterschiede und Abhängigkeiten auf.

Um die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der unterschiedlichen Proben näher zu betrachten, wurden mittels Arrhenius-Gleichung (Gleichung 35) im Temperaturbereich zwischen 20 und 60 °C die Aktivierungsenergie sowie die Grenzleitfähigkeit berechnet (siehe Abb. 126).

Hinsichtlich der Aktivierungsenergie ist durch die veränderte Synthese eine Erhöhung festzustellen. Dieses spiegelt sich auch wider in der bereits aufgeführten Erhöhung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. In Bezug auf den Silica-Anteil ist keine signifikante Abhängigkeit festzustellen. Am ehesten scheint auch bei den Proben der modifizierten Synthese eine Abhängigkeit zwischen Elektrolytaufnahme und Aktivierungsenergie vorzuliegen, wie bereits in Abschnitt 5.5.7.4 beschrieben. Daneben ist auch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie durch Zusatz der Silica-Partikel möglich, allerdings reichen die Unterschiede zwischen den Werten nicht aus, um einen Trend verifizieren zu können.

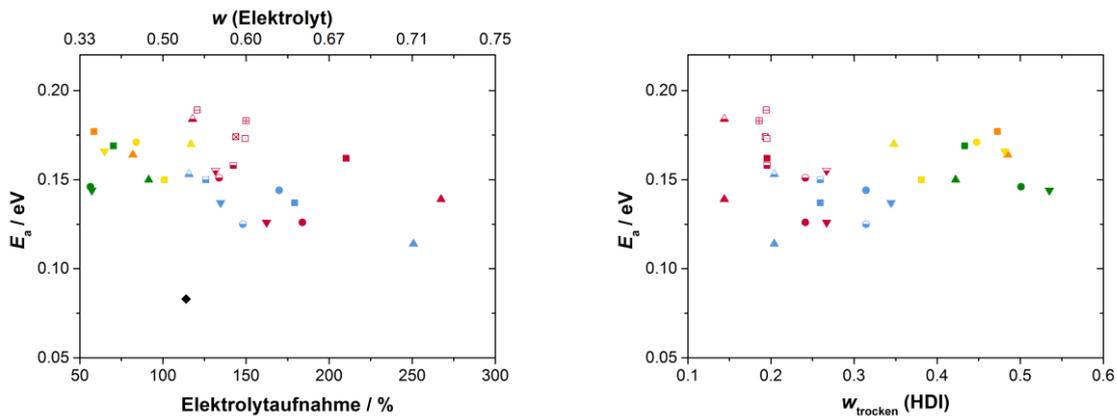


Abb. 126: Aktivierungsenergie gemäß Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme bzw. des Elektrolytanteils (links) und des Isocyanat-Anteils (rechts). Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 15 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ◻ 0.5 %, ⊠ 1 % und ⊞ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045).

In Abb. 127 ist die Grenzleitfähigkeit gemäß Arrhenius-Gleichung (Gleichung 35) in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme und in Abhängigkeit des Isocyanat-Anteils dargestellt. Im Vergleich zur Probe PUR-10000-3.3 bei ähnlicher Elektrolytaufnahme (um 150 %) ist die Grenzleitfähigkeit der silicafreien Probe, welche mittels modifizierter Synthese hergestellt wurde, trotz der höheren Aktivierungsenergie in ähnlichen Wertebereichen und liegt bei einem Wert von $1.2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ im Bereich der Probe PUR-10000-3.3 mit einer Elektrolytaufnahme von 210 %. Unter zusätzlicher Betrachtung der Aktivierungsenergie kann daher geschlossen werden, dass die veränderte Syntheseprozedur eine Erhöhung der Aktivierungsenergie und der Grenzleitfähigkeit zur Folge hat. Ursächlich hierfür sind vermutlich die veränderten Urethan-Bindungscharakteristika, welche durch die IR-Spektren deutlich wurden (siehe Kap. 5.6.2.1).

In Abhängigkeit zum Silica-Anteil sticht die Probe $\text{SiO}_2\text{-0.5-PUR-10000-3.3}$ heraus, während die anderen beiden Proben Werte nahe dem der Probe $\text{SiO}_2\text{-0-PUR-10000-3.3}$ aufweisen. Hierbei ist es unklar, ob für diesen Effekt die Silica-Partikel verantwortlich sind, oder die etwas niedrigere Elektrolytaufnahme. Da diese Probe allerdings auch die höchste Aktivierungsenergie aufweist und bei ähnlichen Leitfähigkeiten dieses zu einer deutlich erhöhten Grenzleitfähigkeit führt, kann diese Auffälligkeit nicht abschließend beurteilt werden.

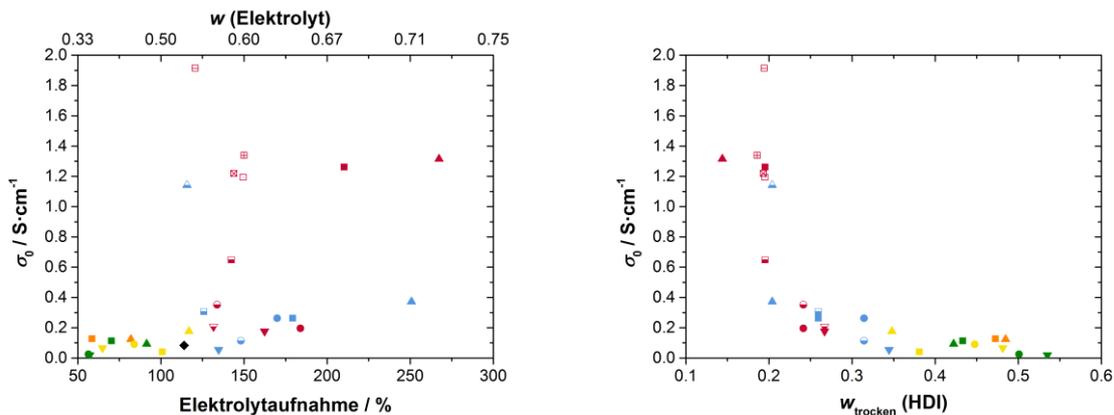


Abb. 127: Grenzleitfähigkeit gemäß Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit der Elektrolytaufnahme bzw. des Elektrolytanteils (links) und des Isocyanat-Anteils (rechts). Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000, PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis bzw. das Polyolverhältnis: ▲: 3.3+ ■: 3.3 ●: 4.3 und ▼: 4.9. Halb gefüllte Symbole markieren die auf 150 % Elektrolytaufnahme begrenzten Proben. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □: 0 %, ⊠: 0.5 %, ⊞: 1 % und ⊞: 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045)

5.6.7.2 Stabilitätstest

Um die Robustheit der Proben zu analysieren, wurde ein spezielles Verfahren angewandt, welches innerhalb der Arbeitsgruppe entwickelt wurde. Hierbei wurde das Temperaturprofil zwischen 5 und 60 °C wiederholt und jeweils bei den einzelnen Temperaturstufen mindestens ein Impedanzspektrum aufgenommen. Dieses stellt in erster Linie durch die wiederholte Temperaturbehandlung bis 60 °C eine thermische Belastung für die GPE-Proben dar. Darüber hinaus belastet auch die Impedanzspektroskopie an sich das Material. Zum Vergleich wurden die Proben der modifizierten Synthese sowie der elektrolytgetränkte Separator dieser Prozedur unterzogen. Ein vollständiger Temperaturzyklus dauert ca. 4 Stunden, dementsprechend dauerte die Messung von 40 Zyklen ungefähr eine Woche. Somit erlaubt dieser Test zusätzlich eine Überprüfung der zeitlichen Stabilität der Proben (vergleichbar mit Ren *et al.*^[269] und Park *et al.*^[90]).

In Abb. 128 sind die Leitfähigkeiten bei der niedrigsten und höchsten Temperatur sowie bei Raumtemperatur und die Aktivierungsenergie nach Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit der Temperaturzyklen dargestellt. Bei 5 °C ist für die silicafreie Polyurethan-Probe ein geringer Anstieg der Leitfähigkeit innerhalb der ersten zehn Zyklen zu beobachten. Während der weiteren zehn Zyklen ist die Leitfähigkeit annähernd konstant und fällt von Zyklus 20 bis 40 wieder auf $0.83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ab. Dieser Wert liegt ca. $0.04 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ höher als die Ausgangsleitfähigkeit im ersten Zyklus. Für die Probe mit 0.05 % Silica ist der Verlauf der Leitfähigkeit bei 5 °C sehr ähnlich, lediglich der Unterschied zwischen dem Wert im ersten und 40. Zyklus ist noch geringer und bereits ab dem 11. Zyklus ist eine Abnahme der Leitfähigkeit festzustellen. Bei der Probe mit einem Silica-Anteil von 1 % ist kein Anstieg der Leitfähigkeit mit den Temperaturzyklen zu beobachten. Bei dieser Probe ist eine annähernd lineare Leitfähigkeitsreduzierung von 0.82 zu $0.71 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ zu beobachten. Die Probe mit 5 % Silica weist dagegen einen deutlichen Leitfähigkeitsanstieg vom ersten bis zum 13. Temperaturzyklus von 0.60 auf $0.92 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Bis zum 20. Zyklus ist die Leitfähigkeit wie bei der silicafreien Probe annähernd konstant und fällt vom 20. bis 40. Zyklus auf Werte von $0.85 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ab. Für den Separator ist im Vergleich dazu ein komplett anderer Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zyklen zu beobachten: Bis zum 15. Zyklus erfolgt eine deutliche Reduzierung der Leitfähigkeit von 0.79 auf $0.32 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, welche sich in den folgenden Zyklen weiter abschwächt, sodass die Leitfähigkeit schließlich im 40. Zyklus $0.17 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ beträgt.

Für die Messungen bei 25 °C sind nahezu identische Verläufe der jeweiligen Leitfähigkeiten, lediglich bei höheren Werten festzustellen. Lediglich der zyklusabhängige Verlauf des Separators unterscheidet sich etwas. Hierbei ist in den ersten vier Zyklen nur eine geringe Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten. Im Folgenden allerdings ebenfalls eine drastische Reduzierung der Leitfähigkeit dessen, wobei ungefähr ab dem 15. Zyklus die weitere Abnahme der Leitfähigkeit verringert ist.

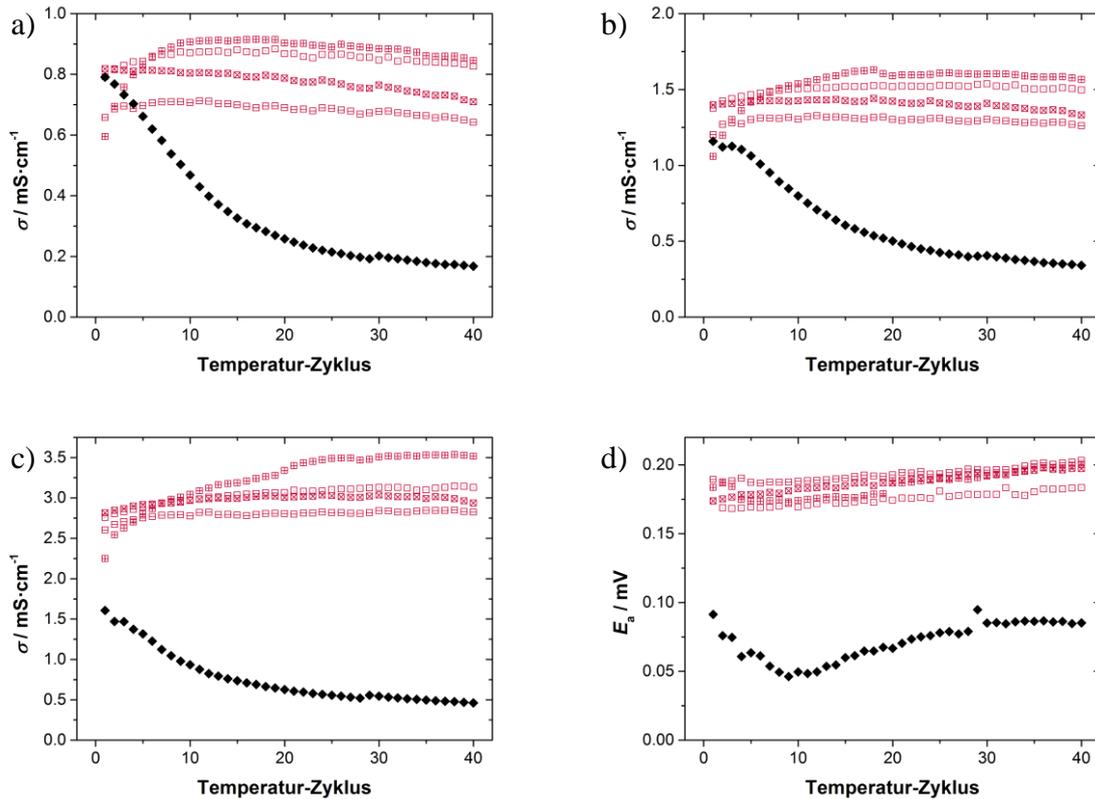


Abb. 128: Leitfähigkeit in Abhängigkeit des Temperaturzyklus für a) 5 °C, b) 25 °C c) 60 °C und d) Aktivierungsenergie nach Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit des Temperaturzyklus. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis: ■: 3.3. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ▤ 0.5 %, ⊠ 1 % und ⊞ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045).

Bei 60 °C ist der zyklusabhängige Verlauf der Leitfähigkeit für die Proben mit 0 bis 1 % Silica annähernd identisch. Bis zum 37. Zyklus ist für diese drei Proben ein geringer Anstieg der Leitfähigkeit zu detektieren. Abschließend ist für die Probe mit 1 % Silica in den letzten drei Zyklen eine geringe Abnahme festzustellen, während die Leitfähigkeit bei den anderen beiden Proben ungefähr konstant ist bzw. leicht ansteigt. Für die Probe mit 5 % Silica ist zwischen den ersten beiden Zyklen ein massiver Anstieg der Leitfähigkeit aufzuführen. Im weiteren Verlauf ist bis zum 27. Zyklus ein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit erkennbar. Für die restlichen 13 Zyklen ist die Leitfähigkeit als konstant zu betrachten.

Der Separator zeigt dagegen einen zyklusabhängigen Verlauf, wie er für 25 °C bereits beschrieben wurde. Allerdings ist die Abnahme der Leitfähigkeit absolut betrachtet innerhalb der ersten zehn Zyklen ungefähr doppelt so groß wie bei 25 °C. Im weiteren Verlauf sind die absoluten Leitfähigkeitsabnahmen ungefähr identisch zu dem Verlauf der Leitfähigkeit bei 25 °C.

Auf Basis der Leitfähigkeitswerte zwischen 20 und 60 °C wurde mittels Arrhenius-Gleichung und linearer Regression die Aktivierungsenergie berechnet (Gleichung 35). Aufgrund der geringen Aussagekraft der Grenzleitfähigkeit bzw. der hohen Fehleranfälligkeit dieser wird in diesem Fall ausschließlich die Aktivierungsenergie betrachtet. Für alle vier nach der modifizierten Synthese hergestellten Proben ist eine Zunahme der Aktivierungsenergie mit fortschreitendem Temperatur-Zyklus zu beobachten. Allerdings ist dieses bei den Proben mit 0 und 0.5 % Silica deutlich geringer (insgesamt eine Zunahme von 0.01 mV) als bei den Proben mit höherem Silica-Anteil (0.2 bis 0.3 mV). Dieses steht in Übereinstimmung zu den unterschiedlich stark ausgeprägten Leitfähigkeitsreduktionen bei Raumtemperatur und der Zunahme der Leitfähigkeit bei 60 °C. Für den Separator ist in den ersten neun Zyklen eine deutliche Aktivierungsenergieabnahme von 0.09 auf 0.05 mV zu detektieren. Anschließend ist mit fortschreitenden Zyklen ein Anstieg zurück auf Werte um 0.09 mV zu beobachten. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass die Leitfähigkeit bei erhöhten Temperaturen in den ersten zehn Zyklen stärker abnimmt als bei Raumtemperatur. Im Folgenden ist die absolute Abnahme der Werte ungefähr identisch, sodass die Steigung in der Arrhenius-Auftragung zunimmt und die Aktivierungsenergie ansteigt. Für die Proben, welche nach der modifizierten Synthese hergestellt wurden, ist die Aktivierungsenergiezunahme in so geringem Maße, sodass diese als unwesentlich betrachtet werden kann und die Proben dementsprechend über die 40 Temperatur-Zyklen als stabil angesehen werden können.

In anderer aussagefähiger Form lassen sich die Werte auch als statistische Werte in einem Box-Plot-Diagramm betrachten (siehe Abb. 129).

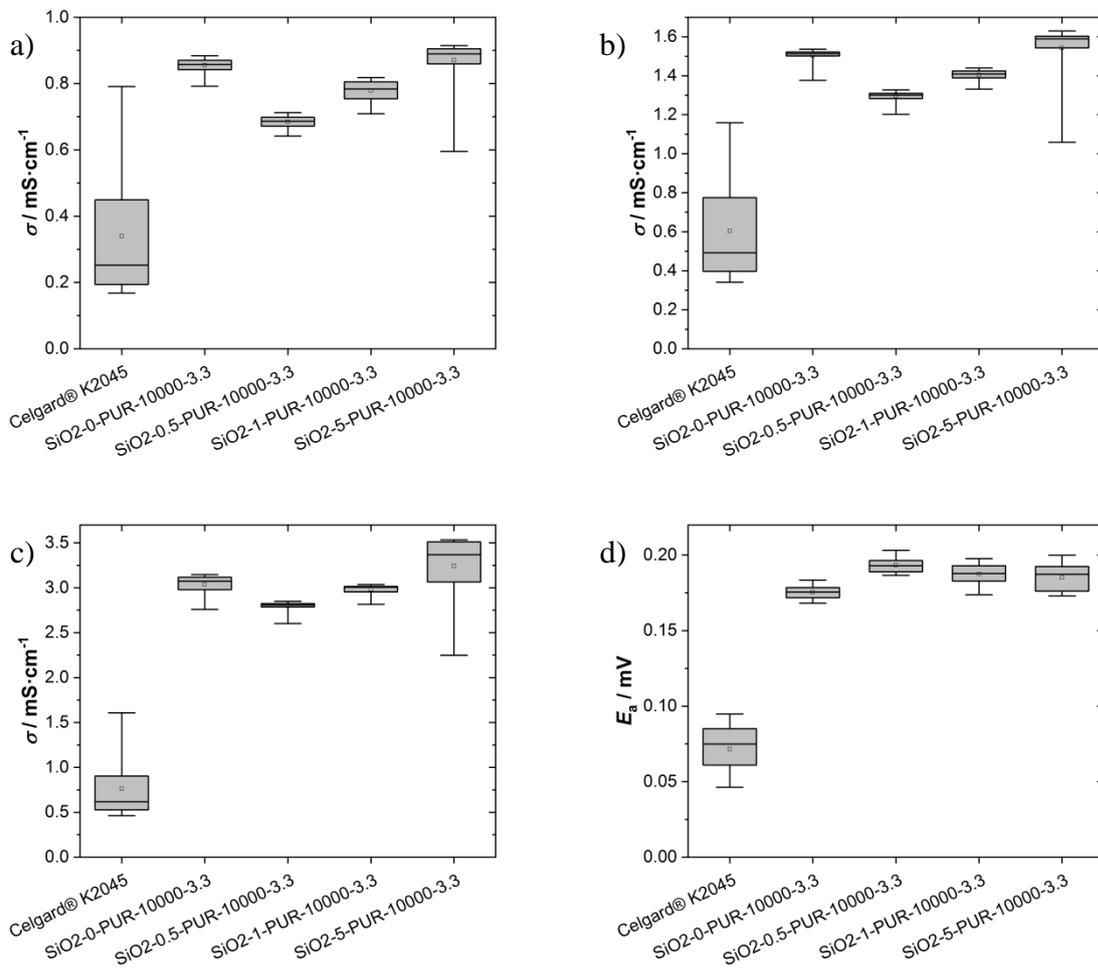


Abb. 129: Verteilung der Leitfähigkeit über die Temperaturzyklen in Abhängigkeit des Materials für a) 5 °C, b) 25 °C c) 60 °C und d) die Verteilung der Aktivierungsenergie nach Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit des Materials jeweils als Box-Plot-Diagramm. Die Box umfasst die Werte des unteren und oberen Quartils, die Antennen umfassen die darunter und darüber liegenden Messwerte, die waagerechte Linie markiert den Median und \square markiert den arithmetischen Mittelwert.

Bei Betrachtung dieser Darstellung wird deutlich, dass insbesondere der kommerzielle Separator einen großen Wertebereich oberhalb des 75 % Intervalls umfasst, welches durch eine lange obere Antenne deutlich wird. Daneben liegt der Median unterhalb des arithmetischen Mittelwertes. Dieses bedeutet, dass ein Großteil der Werte unterhalb des arithmetischen Mittelwertes liegt. Dieses wird durch eine starke Leitfähigkeitsabnahme innerhalb der ersten Temperaturzyklen verursacht, wie es zuvor beschrieben wurde. Für die Probe mit 5 % Silica wird ein exakt umgekehrtes Verhalten beobachtet. Bei dieser Probe ist die untere Antenne verlängert und der Median liegt oberhalb des arithmetischen Mittelwertes. Dieses wird durch die zuvor beschriebene Leitfähigkeitszunahme innerhalb der ersten 15 Zyklen verursacht.

Insgesamt ist festzustellen, dass die Boxen der Polyurethane im Vergleich zum kommerziellen Separator deutlich kleiner sind. Daneben nimmt die Leitfähigkeit anfangs durch Zugabe des Silicas ab, während mit zunehmendem Silica-Anteil die Leitfähigkeit zunimmt und im Fall der Probe mit 5 % Silica oberhalb der Werte der silicafreien Probe liegen. Allerdings nehmen auch die Boxgrößen mit zunehmendem Silica-Anteil zu. Da diese Größe aber durch eine Leitfähigkeitszunahme innerhalb der ersten Zyklen verursacht wird, muss dieses nicht grundsätzlich ein Nachteil sein.

Bei Betrachtung der Aktivierungsenergie in Form eines Box-Plot-Diagramms (s. Abb. 129 d)) ist festzustellen, dass der Median mit dem arithmetischem Mittelwert für alle Proben deutlich besser übereinstimmt. Dieses deutet auf eine symmetrische Verteilung hin. Lediglich für den kommerziellen Separator liegt der Median signifikant oberhalb des arithmetischen Mittelwertes. Dieses steht in Übereinstimmung zu dem beschriebenen Verlauf der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Temperaturzyklus (vgl. Abb. 128). Hierbei wurde für die Polyurethane ein annähernd linearer Verlauf beobachtet, während der kommerzielle Separator ein lokales Minimum der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit der Temperaturzyklen zeigt. Für die Polyurethane ist eine geringfügige Erhöhung der Aktivierungsenergie im Vergleich zur silicafreien Probe zu beobachten. Daneben nimmt die Boxgröße mit zunehmendem Silica-Anteil geringfügig zu. Dieses spiegelt die zuvor angesprochene stärkere Erhöhung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit des Temperaturzyklus wider.

Die deutliche Zunahme der Leitfähigkeit bei der Probe mit 5 % Silica zeigt, dass die Temperatur-Zyklen einen positiven Effekt auf die Leitfähigkeit haben. Da diese Proben im elektrolytfreien Zustand die höchste Kristallinität aufweisen (vgl. Abb. 121), sowie auf Basis der Ergebnisse in Kap. 5.5.7.2 bekannt ist, dass diese ggf. nicht vollständig durch die Carbonate in einen amorphen Zustand überführt werden und nach Xue *et al.*^[75] bekannt ist, dass kristalline PEG-Domänen in der Regel leitfähigkeitsreduzierend wirken, kann vermutet werden, dass bei dieser Probe noch restliche kristalline PEG-Domänen vorliegen und der Anteil dieser durch jeden Schmelzvorgang reduziert wird.

5.6.7.3 Bestimmung der Tieftemperaturleitfähigkeit

Die Proben welche nach modifizierter Synthese hergestellt wurden, wurden zusätzlich zum bereits vorgestellten Temperaturbereich auch in Bezug auf die Tieftemperaturleitfähigkeit bis hin zu -30 °C untersucht. Da die Proben über die Temperatur-Zyklen stabil waren, wurde dieses im Anschluss an die 40 Temperatur-Zyklen durchgeführt. Zum Vergleich wurde eine weitere Probe des kommerziellen Separators sowie der reine Elektrolyt direkt bei Temperaturen bis hin zu -30 °C vermessen.

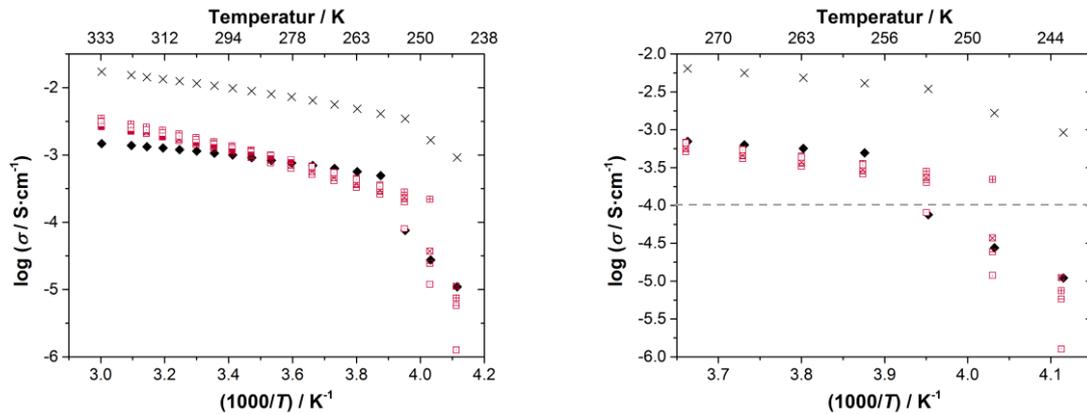


Abb. 130: Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur. Links: Vollständiger Messbereich; Rechts: Vergrößerte Darstellung des Temperaturbereichs von -30 bis 0 °C und als gestrichelte Linie die für Polymer-Elektrolyte Mindestleitfähigkeit^[66] von $0.1\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis: ■: 3.3. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ▣ 0.5 %, ⊠ 1 % und ⊞ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045) und × für den reinen Elektrolyten (LP30).

In Abb. 130 sind die bestimmten Leitfähigkeiten dargestellt. Bis -20 °C ist für fast alle Proben ein annähernd linearer Zusammenhang festzustellen (außer für den Separator). Für die Probe mit 5 % Silica reicht dieser sogar bis -25 °C . Der temperaturabhängige Verlauf der Leitfähigkeit des reinen Elektrolyten stimmt im Wesentlichen mit literaturbekannten Messwerten überein, mit dem Unterschied, dass bei den publizierten Werten die drastische Leitfähigkeitsreduktion ab -25 °C noch stärker ausgeprägt ist.^[98]

Für alle Proben sowie für die Vergleichsproben ist bis hin zum Tieftemperatur-induzierten Einbruch der Leitfähigkeit ein annähernd lineares Verhalten festzustellen (s. Abb. 131 links). Wie bereits im Abschnitt 5.5.7.4 vorgestellt, deutet dieses daraufhin, dass die Leitfähigkeit von der Polymerbeweglichkeit weitestgehend unabhängig ist. Die erhöhte Linearität des temperaturabhängigen Leitfähigkeitsverhalten, wie auch die deutlich erhöhte Aktivierungsenergie (s. Abb. 131 rechts) gegenüber der des reinen Elektrolyt deutet allerdings daraufhin, dass der Ladungstransport im Gel-Polymer-Elektrolyt anders abläuft und die Membranen in den Ladungstransport involviert sind. Denkbar sind hier insbesondere koordinative Austauschprozesse der Lithium-Ionen zwischen Ethylencarbonat und Sauerstoffen der linearen Polyether-Gruppen. Sämtliche Aktivierungsenergien sind im Vergleich zu den zwischen 20 und 60 °C bestimmten zu höheren Werten verschoben. Dieses deutet insbesondere auf eine stärkere Leitfähigkeitsabnahme bei Temperaturen unter 20 °C. Eine mögliche Erklärung könnte hierfür die Entropieabhängigkeit der Ionenpaar-Dissoziation sein. Für die Proben, welche nach der modifizierten Synthese hergestellt wurden, wird des Weiteren bei den Aktivierungsenergien, welche über den vollständig linearen Bereich bestimmt wurden, die bereits im Abschnitt 5.6.7.1 erwähnte Tendenz deutlicher, dass durch Zugabe des Silicas die Aktivierungsenergie erhöht wird.

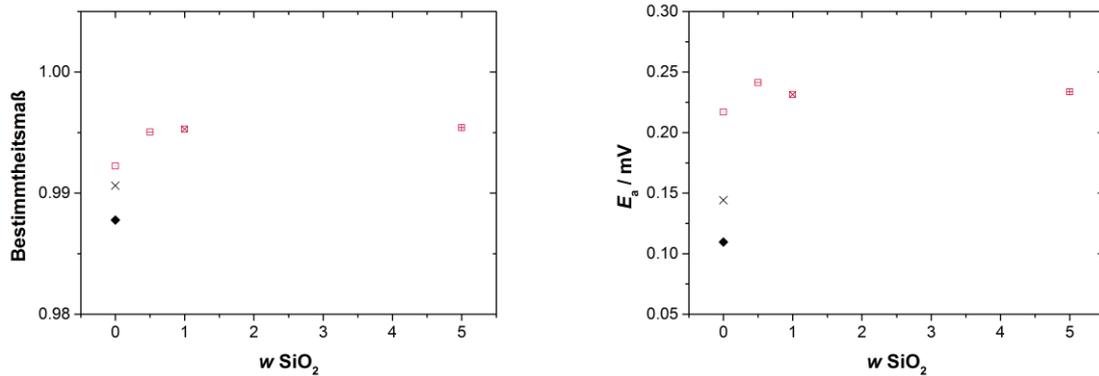


Abb. 131: Bestimmtheitsmaß (links) und Aktivierungsenergie (rechts) nach Arrhenius-Gleichung in Abhängigkeit des Silica-Anteils. Die Farbe signalisiert die lineare Polyolkomponente (PEG 10000), das Symbol markiert das Isocyanat- zu Hydroxyl-Gruppen-Verhältnis: ■: 3.3. Der Silica-Anteil der Silica-Komposite ist wie folgt markiert: □ 0 %, ◻ 0.5 %, ◻ 1 % und ◻ 5 %. Als ◆ die Leitfähigkeit eines elektrolytgetränkten kommerziellen Separators (Celgard® K2045) und × für den reinen Elektrolyten (LP30).

Die Leitfähigkeit von über $0.1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (gestrichelte Linie in Abb. 130 rechts) für die silicahaltigen Proben bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ist bemerkenswert. Darüber hinaus weist auch die Probe mit 5 % Silica noch bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Leitfähigkeit oberhalb der für Batterieanwendungen notwendigen Werte auf.^[32,66] Damit könnte sich dieses Material evtl. auch für den Einsatz in Elektroautos in Regionen mit niedrigeren Temperaturen eignen.

Aus den Ergebnissen der Tieftemperatur optimierten Systeme mit linearen Carbonaten (s. Kap. 2.2.2) kann der Rückschluss gezogen werden, dass der Zusatz der Silica-Partikel eine Glasbildung der Komposite erschwert und dadurch den Einbruch der Leitfähigkeit zu tieferen Temperaturen verschiebt. Die Leitfähigkeiten folgen insofern dem Trend der Glasübergangstemperaturen der trockenen Membranen sowie dem Trend der mittels DSC vermessenen Elektrolyt-Komposite, wobei die Glasübergangstemperatur dieser ca. $50 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb der Temperatur liegt, ab der die Leitfähigkeit drastisch verringert ist (vgl. Tab. 55 für LP30 und elektrolytgetränkten Celgrad® K2045).

Daneben ist festzustellen, dass die Probe mit 5 % Silica die höchste Kristallinität und niedrigste Glasübergangsstufenhöhe aufweist. Dieses kann ebenfalls als eine Erklärung für die gute Leitfähigkeit bei $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ herangezogen werden. Aus der hohen Kristallinität im elektrolytfreien Zustand kann geschlussfolgert werden, dass im gequollenen Zustand lineare PEG-Domänen mit einer relativ hohen Beweglichkeit vorliegen. Diese könnten ggf. auch bei niedrigeren Temperaturen weiterhin einen Ladungstransport ermöglichen.

5.6.8 Fazit Polyurethan-Silica-Komposite

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse für die Polyurethan-Silica-Komposite qualitativ mit den Struktureigenschaftsbeziehungen der Polyurethanmembran aus Kap. 5.5.8 vergleichen. Dieses ist in Abb. 132 dargestellt. Neben den in Kap. 5.5.8 dargestellten Verläufe in Abhängigkeit des abnehmendem Hartsegment-Anteils sowie des zunehmendem Anteils an linearem PEG ist hier der Verlauf in Abhängigkeit des Silica-Anteils qualitativ abgebildet.

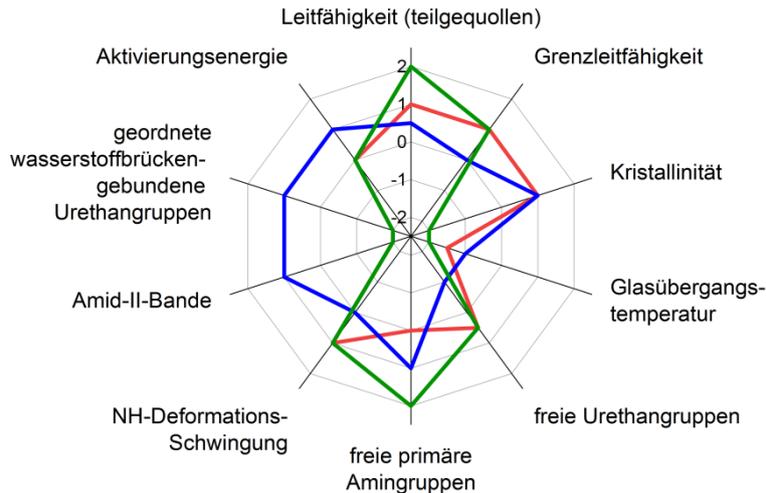


Abb. 132: Qualitative Struktureigenschaftsbeziehung mit zunehmendem Silica-Anteil (blau), mit abnehmendem Hartsegment-Anteil (rot) und zunehmendem Anteil linearem PEG (grün) der Polyurethan-Membranen. Hierbei symbolisiert das Vorzeichen eine Abnahme (negativ) oder Zunahme (positiv) und der Betrag die Größe der jeweiligen Ab- bzw. Zunahme.

Wie zuvor beschrieben, kann die Zunahme des Silica-Anteils auch als Abnahme des Hartsegment-Anteils betrachtet werden, da für das Isocyanat durch die Amin-Gruppen auf der Silica-Oberfläche zusätzliche Reaktionspartner vorhanden sind. Allerdings ist festzustellen, dass nur für die Kristallinität ein ähnliches Verhalten mit zunehmendem Silica-Anteil wie für einen abnehmenden Hartsegment-Anteil zu beobachten ist. Daneben ist im Bereich des Anteils der Urethangruppen ein komplett gegenläufiger Trend zu beobachten, sodass geschlussfolgert werden kann, dass die Wirkungsweise der Silica-Partikel auf die Synthese und resultierende Struktur komplexer ist.

Dieses wird auch im unterschiedlichen Verhalten der Aktivierungsenergie und Grenzleitfähigkeit deutlich. Während bei den in Kap. 6.5.8 dargestellten Abhängigkeiten eine Leitfähigkeitszunahme mit einer Grenzleitfähigkeitszunahme korrelierte und zur Aktivierungsenergie keine Korrelation festzustellen war, ist es mit zunehmendem Silica-Anteil genau andersherum. In diesem Fall wird die Aktivierungsenergie (bei Berücksichtigung des vollständigen Temperaturbereiches) erhöht, während die Grenzleitfähigkeit keine Korrelation aufweist.

Auffällig ist es, dass alle drei Abhängigkeiten eine Erhöhung der Leitfähigkeit zur Folge haben (in unterschiedlich starker Ausprägung) und diese mit der Erniedrigung der Glasübergangstemperatur korrelieren. Dieses unterstreicht, dass es sich bei den hier betrachteten Kompositen um Gel-Polymer-Elektrolyte handelt, da in diesem Fall die Glasübergangstemperatur ein wesentlicher Einflussparameter auf die Flexibilität des Polymernetzwerkes und somit auf die Leitfähigkeit ist (vgl. Kap. 4.9 und Kap. 5.5.7.4). Dieses führte des Weiteren zu einer Verbesserung der Tieftemperaturleitfähigkeit bis hin zu -25 °C.

Durch Zugabe der Silica-Partikel konnten somit die zuvor beschriebenen Charakteristika hinsichtlich der hohen Leitfähigkeit erhalten bleiben, während gleichzeitig durch die Partikel weitere Quervernetzungspunkte resultierten und eine erhöhte mechanische Stabilität erzielt werden konnte. Letzteres konnte qualitativ bei der Probenpräparation festgestellt werden.

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Silica-Komposit-Elektrolyt-Systeme für Lithium-Ionen-Batterien untersucht. Innerhalb dieses Projektes stand eine zunehmende Solidifizierung der Elektrolytmatrix im Fokus - ausgehend von Mischungen aus Flüssigelektrolyten mit Silica-Partikeln, über Gel-Polymer-Elektrolyte bis hin zu Gel-Polymer-Elektrolyten mit kovalent gebundenen Silica-Partikeln. Diese Stufen sind zusammenfassend in Abb. 133 dargestellt.

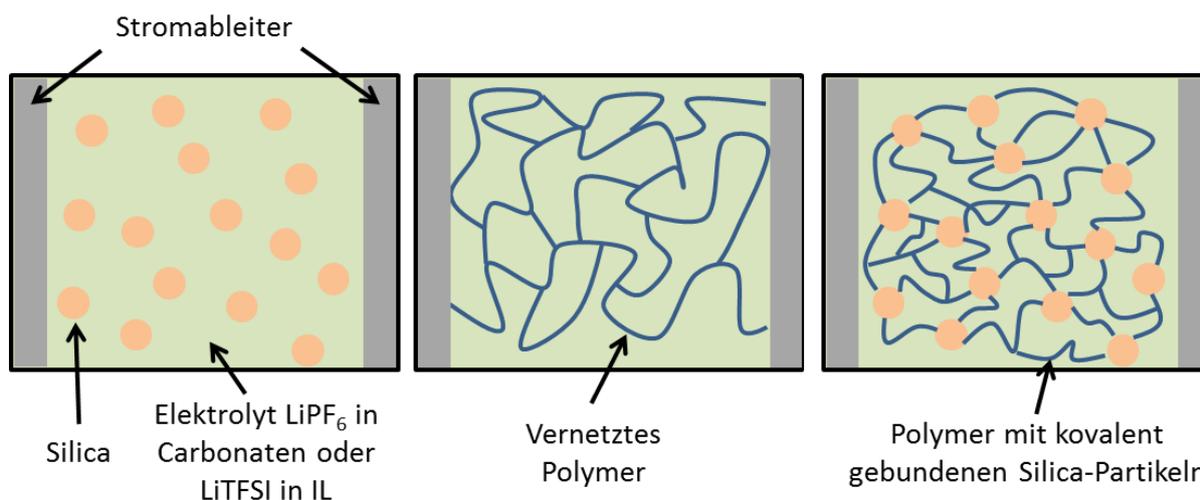


Abb. 133: Schematische Darstellung der betrachteten Elektrolytsysteme in dieser Arbeit. Von links nach rechts: Silica-Partikel in Flüssigelektrolyt, Gel-Polymer-Elektrolyt und Gel-Polymer-Elektrolyt mit kovalent gebundenen Silica-Partikeln.

Einleitend für diese Systeme war eine Untersuchung der angewendeten Silica-Nanopartikel-Synthese notwendig, um insbesondere die Oberflächeneigenschaften der erzeugten Partikel zu charakterisieren. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit das ternäre Synthesefeld zur Silica-Nanopartikel-Synthese nach Stöber *et al.*^[20] hinsichtlich spezifischer Oberfläche, Partikelgrößenverteilung sowie zugrunde liegendem Synthesemechanismus untersucht. Die spezifischen Oberflächen wurden mittels Stickstoff- und Argon-Physisorptionsmessungen bestimmt. Hierbei wurden gravierende Auffälligkeiten hinsichtlich der benötigten Zeiten zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes der Adsorption beobachtet. Erst bei Gleichgewichtszeiten von 30 Minuten konnten Adsorptionsmesspunkte im Relativdruck-Bereich zwischen 0.08 und 0.2 im Gleichgewicht erreicht werden. Diese Beobachtungen unterstützen die zeitgleich von Li *et al.*^[186] publizierten Ergebnisse und Thesen hinsichtlich einer Synthese bedingten mikroporösen Partikelstruktur. Um den Einfluss der Syntheseparameter näher zu bestimmen, wurden Silica-Nanopartikel-Synthesen mit unterschiedlichen Ammoniakkonzentrationen (0.28 bis 1.4 mol·L⁻¹) durchgeführt und

hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche, Partikelgrößenverteilung und Reaktionswegs mittels dynamischer Lichtstreuung und Stickstoff-Physisorption analysiert. Hierbei wurde festgestellt, dass bei der Erhöhung der Ammoniak-Konzentration von 0.97 auf $1.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ die spezifische Oberfläche drastisch um ca. 80 % reduziert wird, während die mittlere hydrodynamische Partikelgröße nur um ca. 20 % erhöht wird. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass bei einer Ammoniakkonzentration von $0.97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ der mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmte Polydispersitätsindex ein Minimum aufweist, welches in Übereinstimmung zu den zeitgleich von Han *et al.*^[30] publizierten Ergebnisse steht. Darüber hinaus konnte der Syntheseverlauf mittels dynamischer Lichtstreuung bei unterschiedlichen Ammoniak-Konzentrationen verfolgt werden. Hierbei wurde deutlich, dass anzunehmen ist, dass unterschiedliche Partikelwachstumsmechanismen zusammengesetzt aus Nukleation, Aggregation und Partikelwachstum für diese Auffälligkeiten ursächlich sind, welches somit das Modell von Plumeré *et al.*^[28] bestätigt.

Die mit einer Ammoniak-Konzentration von $0.97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ synthetisierten Silica-Nanopartikel wurden in situ mittels verschiedener Trialkoxyalkylsilanen sowie Hexamethyldisilazan funktionalisiert. Abb. 134 zeigt einen Überblick der erzeugten Oberflächenfunktionalisierungen.

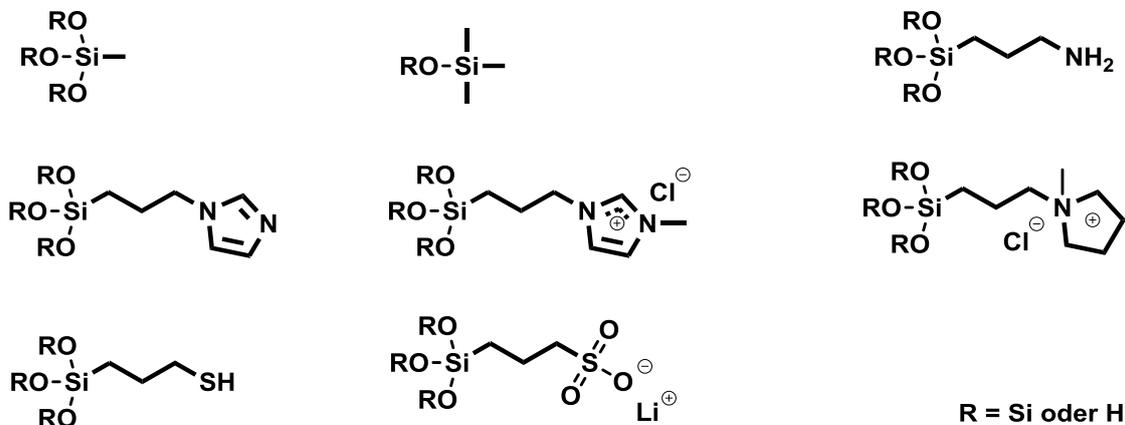


Abb. 134: Molekülstrukturen resultierender Oberflächenfunktionalisierungen der Silica-Partikel.

Die so erhaltenen Partikel wurden mittels REM, Stickstoff-Physisorption, simultaner Thermoanalyse (Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse und gekoppelter Massenspektrometrie) und pH-abhängiger Zetapotential-Titration charakterisiert. Auf Basis der Thermogravimetrie wurden Belegungsdichten der Partikeloberflächen kalkuliert, wobei diese Werte aufgrund der Methode als orientierende Werte zu betrachten sind. Die Belegungsdichten liegen Größtenteils im Bereich zwischen 0.9 und 2.2 Gruppen pro nm². Von diesem Trend reißen die Funktionalisierungen mit Hexamethyldisilazan und Methyltrimethoxysilan mit jeweils 3.4 und 11 Gruppen pro nm² heraus. Welches durch Mehrfachbelegung der Oberfläche und des zunehmenden Fehlers mit abnehmendem organischem Funktionalisierungsmolekulargewicht zu erklären ist. Mittels pH-abhängiger elektrophoretischer Zetapotential-Titration konnten die unterschiedlichen Oberflächenpolaritäten nachgewiesen werden. Hierbei wurden Zetapotentiale von ca. 50 bis -60 mV gemessen.

Im Rahmen einer Kooperationsarbeit mit der Universität Gießen wurden einzelne Proben der vorgestellten Silica-Materialien zur Untersuchung des so genannten „Soggy Sand“-Effektes in einem kommerziellen Lithium-Ionen-Elektrolyt (1 M Lithiumhexafluorophosphat in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Diethylcarbonate im Massenverhältnis 3 zu 7) untersucht.^[221] Hierbei wurde festgestellt, dass größtenteils die Leitfähigkeit mit Zugabe des Silicas abnimmt. Eine grobe Orientierung der Abnahme stellt hierbei der Gleichung nach Maxwell dar.^[134] Heraus sticht die Probe mit unfunktionalisiertem, mittels Synthese nach Stöber *et al.*,^[20] bei einer Ammoniak-Konzentration von 0.97 mol·L⁻¹ hergestellten Silica-Nanopartikeln, welche im getrockneten Zustand gemörsert wurden. Bei dieser Probe konnte bis hin zu einem Silica-Gewichtsanteil von 7.5 % eine annähernd konstante Leitfähigkeit beobachtet werden. Außerdem wurden Silica-Proben in Ethylencarbonat und Diethylcarbonate im Massenverhältnis 3 zu 7 sowie mit zusätzlich 2 mM Lithiumhexafluorophosphat mittels elektrophoretischer Zetapotentialmessung untersucht. Durch Variation des Silica-Gewichtsanteils konnten deutliche Indizien dafür festgestellt werden, dass bereits bei sehr geringen Silica-Gewichtsanteilen (0.05 %) Netzwerkeffekte auftreten.

Experimente mittels simultaner Thermoanalyse (Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse und gekoppelter Massenspektrometrie) zeigten des Weiteren, dass bereits eine sehr geringe Restfeuchte der Silica-Partikel eine Zersetzung des Elektrolyts katalysieren und diese aufgrund der stark ausgeprägten Hygroskopie unbedingt direkt vor dem Einsatz im Elektrolyt intensiv zu trocknen sind.

In einer weiteren Kooperationsarbeit mit der Universität Gießen wurde der Einfluss von Silica-Nanopartikeln in Lithium-Ionen-Elektrolyten untersucht, die auf ionischen Flüssigkeiten basieren.^[120] Hierbei standen unter anderem die Leitfähigkeit sowie die Viskosität in Abhängigkeit des Silica-Gewichtsanteils im Fokus. Deutlich wurde bei den Untersuchungen, dass Dispersionstechnik und Aufbereitung der Silica-Proben einen Einfluss auf beide Parameter haben, die die Effekte der Oberflächenfunktionalisierungen übersteigt. Auffällig ist, dass bei diesem Projekt ebenfalls die unfunktionalisierte Silica-Nanopartikelprobe, welche mit mittels Synthese nach Stöber *et al.*^[20] bei einer Ammoniak-Konzentration von $0.97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ synthetisiert wurde und anschließend im getrockneten Zustand gemörsert wurde, heraussticht. Diese weist als einzige Probe bei allen Silica-Gewichtsanteilen eine höhere Leitfähigkeit auf, als sie auf Basis der Maxwell-Gleichung^[134] zu erwarten wäre.

Um den Einfluss von Silica-Nanopartikeln in einem Polyurethan basierten Gel-Polymer-Elektrolyten zu betrachten, wurden die thermophysikalischen Eigenschaften sowie die Struktur und die Leitfähigkeit des Gel-Polymer-Elektrolyt-Systems zuvor ohne Silica-Nanopartikel untersucht. Hierbei lag der Fokus auf Aufklärung der Bindungszusammensetzung auf Basis von Infrarot-Spektroskopie sowie der Analyse der thermophysikalischen Eigenschaften mittels dynamischer Differenzkalorimetrie. Als System wurde ein Glycerol und Hexamethylendiisocyanat basiertes Polyurethan mit linearen Polyethylen-Ketten (PEG) im Bereich zwischen 400 und $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ untersucht. Hierbei konnte beobachtet werden, dass bereits ab einem PEG-Molekulargewicht von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ kristalline Segmente festzustellen sind. Wobei bei dem PEG-Molekulargewicht von $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ein „*cold crystallisation*“ Verhalten festzustellen ist und erst ab einem PEG-Molekulargewicht von $6000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ auch in dem Abkühlzyklus der dynamischer Differenzkalorimetrie eine Kristallisation detektiert wird.

Obwohl die Polymerporositäten mit Werten zwischen 20 und 40 % (mittels n-Butanol-Adsorption bestimmt) in Abhängigkeit des Isocyanat-Anteils und der PEG-Kettenlänge relativ konstant sind, ist bei der Aufnahme eines kommerziell verwendeten Lithium-Ionen-Elektrolyt (1 M Lithiumhexafluorophosphat in Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Gewichtsverhältnis 1:1) eine annähernd lineare Abhängigkeit zum Isocyanat-Anteil festzustellen. Diesem Trend entsprechend konnten auch unterschiedlich hohe Leitfähigkeiten detektiert werden, wobei der höchste Wert bei $5.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei 267 % Elektrolytaufnahme und somit deutlich die Werte vergleichbarer Materialien übersteigt.^[104] Des Weiteren wurde die Leitfähigkeit auch bei auf 150 % begrenzter Elektrolytaufnahme bestimmt und auch hierbei mit Werten bis zu $3.83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ außergewöhnlich hohe Leitfähigkeiten bestimmt. Daneben konnte gezeigt werden, dass die Leitfähigkeit der Gel-Polymer-Elektrolyte insbesondere bei höheren Elektrolytaufnahmen im Temperaturbereich zwischen 5 und 60 °C ein annäherndes Arrhenius-Verhalten aufweisen. Auf Basis dessen konnten die Aktivierungsenergie und die Grenzleitfähigkeit bestimmt werden. Die Aktivierungsenergie liegt mit Werten zwischen 0.11 und 0.18 eV bei höheren Werten als die des reinen Elektrolyt. Hierbei weist insbesondere die nur begrenzt elektrolytbeladene Probe mit höchster Leitfähigkeit die höchste Aktivierungsenergie auf. Diese weist darauf hin, dass insbesondere bei den Proben mit begrenzter Elektrolytaufnahme die Polymermatrix maßgeblich am Leitfähigkeitsprozess beteiligt ist.

Für die Polyurethanproben konnte bestimmt werden, dass der Gewichtsanteil des linearen PEG, sowie dessen Molekulargewicht einen deutlichen Einfluss auf die Leitfähigkeit aufweisen. Zu beobachten ist, dass die Proben mit dem höchsten Anteil freier Urethan-Gruppen auch die höchste Leitfähigkeit zeigen. Zusammengefasst kann festgestellt werden, je geringer die Quervernetzung ist, desto höher ist die Leitfähigkeit. Außerdem können über den Elektrolytanteil der Leitfähigkeitsmechanismus sowie die Härte der Komposite beeinflusst werden.

Zur Herstellung der Silica-Polyurethan-Komposite mussten die zuvor gewählten Syntheseparameter geringfügig modifiziert werden, um stabile selbsttragende Membranen zu erhalten. Zum Vergleich wurde daher auch eine silicafreie Probe mit den modifizierten Parametern synthetisiert und vermessen. Zur Herstellung kovalent gebundener Silica-Partikel in einer Polyurethanmatrix wurden propylaminfunktionalisierte Silica-Partikel in Konzentrationen von 0,5, 1 und 5 % eingesetzt. Bei der Untersuchung als Gel-Polymer-Elektrolyt konnte in Abhängigkeit des Silica-Anteils eine geringe Leitfähigkeitssteigerung sowie eine deutliche Erhöhung der Aktivierungsenergie festgestellt werden. Hervorzuheben ist aber insbesondere eine relativ hohe Stabilität der Leitfähigkeit bei wiederholenden Temperaturzyklen der Impedanzspektroskopie zwischen 5 und 60 °C sowie für die Probe mit einem Silica-Anteil von 5 % eine auffällig hohe Tieftemperaturleitfähigkeit von $0.22 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei -25 °C . Diese liegt damit ca. bei einem 8fach höheren Wert im Vergleich zu den anderen Proben und bei ca. 13 % der Leitfähigkeit des Flüssigelektrolyten bei identischer Temperatur. In Abb. 135 ist eine qualitative Zusammenfassung der Einflüsse in Abhängigkeit des Silica-Anteils, Isocyanat-Anteils sowie Stoffkonzentration der linearen PEG-Komponente.

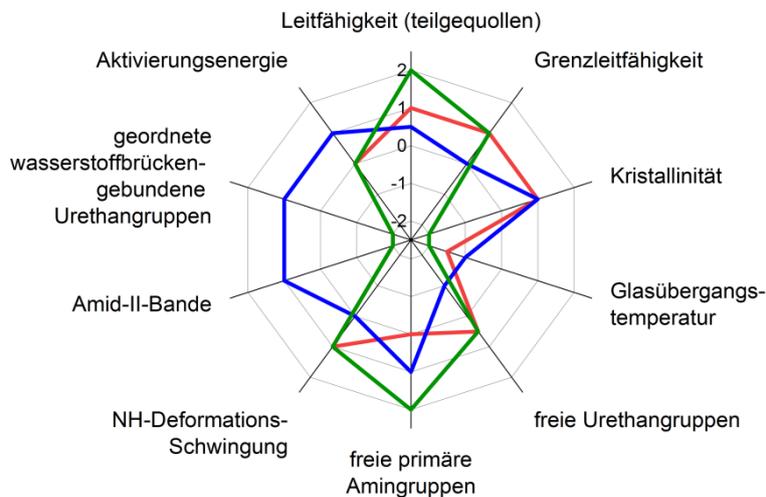


Abb. 135: Qualitative Struktureigenschaftsbeziehung mit zunehmendem Silica-Anteil (blau), mit abnehmendem Hartsegment-Anteil (rot) und zunehmendem Anteil linearem PEG (grün) der Polyurethan-Membranen. Hierbei symbolisiert das Vorzeichen eine Abnahme (negativ) oder Zunahme (positiv) und der Betrag die Größe der jeweiligen Ab- bzw. Zunahme.

7 Summary

Within the scope of this work, different silica composite electrolyte systems for lithium-ion batteries are investigated. Within this project, the focus was on increasing solidification of the electrolyte matrix starting from mixtures of liquid electrolytes with silica particles, through gel-polymer electrolytes to gel-polymer electrolytes with covalently bonded silica particles. These stages are summarized in Abb. 136.

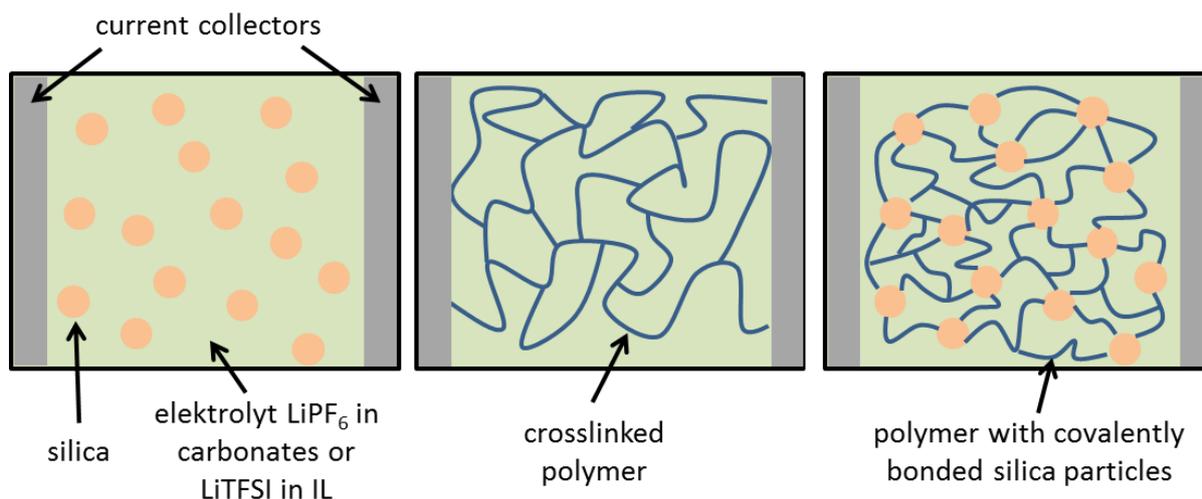


Abb. 136: Schematic representation of the electrolyte systems considered in this work. From left to right: silica particles in liquid electrolyte, gel-polymer electrolyte and gel-polymer electrolyte with covalently bonded silica particles.

Initially an investigation of the applied silica nanoparticle synthesis was necessary, specifically to characterize the surface properties of the generated particles. Therefore, in this work, the ternary synthesis field for silica nanoparticle synthesis according to Stöber *et al.*^[20] was investigated with respect to specific surface area, particle size distribution as well as the based synthesis mechanism. The specific surface areas were determined by nitrogen and argon physisorption measurements. Serious anomalies were observed with regard to the times required to reach an equilibrium state of adsorption. Only at equilibrium times of 30 minutes could adsorption measuring points in the relative pressure range, between 0.08 and 0.2, be reached in equilibrium. These observations support the simultaneously published results and theses by Li *et al.*^[186] regarding a synthesis-induced microporous particle structure. To further determine the influence of synthesis parameters, silica nanoparticle syntheses were carried out with different ammonia concentrations (0.28 to 1.4 mol·L⁻¹) and analyzed in terms of their specific surface area, particle size distribution and reaction pathway using dynamic light scattering and nitrogen physisorption.

It was found that when the ammonia concentration is increased from 0.97 to 1.1 mol·L⁻¹, the specific surface area is drastically reduced by about 80 %, while the mean hydrodynamic particle size is increased by only about 20 %. Furthermore, it could be shown that at an ammonia concentration of 0.97 mol·L⁻¹ the polydispersity index, as determined by dynamic light scattering, is a minimum, which is in agreement with the results published at the same time by Han *et al.*^[30] In addition, the synthesis could be followed by dynamic light scattering at different ammonia concentrations. It became clear that different particle growth mechanisms consisting of nucleation, aggregation and particle growth can be assumed to be responsible for these peculiarities, which thus confirms the model of Plumeré *et al.*^[28]

The silica nanoparticles synthesized with an ammonia concentration of 0.97 mol·L⁻¹ were functionalized in situ using various trialkoxyalkylsilanes as well as hexamethyldisilazane. Abb. 137 shows an overview of the surface created functionalizations.

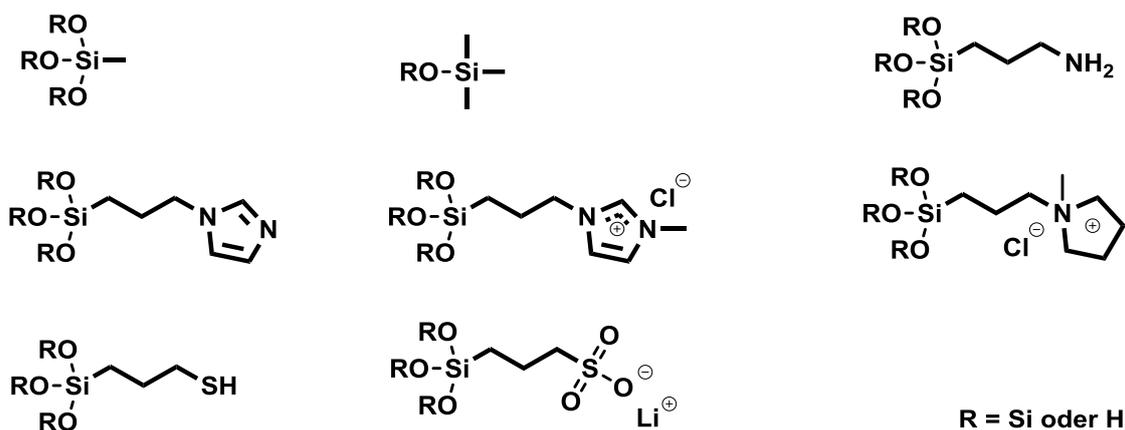


Abb. 137: Molecular structures of resulting surface functionalizations of the silica particles.

The particles thus obtained were characterized by scanning electron microscope, nitrogen physisorption, simultaneous thermal analysis (thermogravimetry with differential thermal analysis and coupled mass spectrometry) and pH-dependent zeta potential titration. On the basis of thermogravimetry, functionalization densities of the particle surfaces were calculated, whereby these values are to be considered as orienting values due to the method. The functionalization densities are mostly in the range between 0.9 and 2.2 groups per nm². The functionalizations with hexamethyldisilazane and methyltrimethoxysilane with 3.4 and 11 groups per nm² respectively, break this trend. This can be explained by multiple surface coverage and the increasing error with decreasing organic functionalization molecular weight. By means of pH-dependent electrophoretic zeta potential titration, the different surface polarities could be detected. Zeta potentials of about 50 to -60 mV were measured.

As part of a collaboration with the University of Giessen, individual samples of the presented silica materials were studied to investigate the so-called "soggy sand" effect in a commercial lithium ion electrolyte (1 M lithium hexafluorophosphate in a mixture of ethylene carbonate and diethyl carbonate in a mass ratio of 3 to 7).^[221] It was found that for the most part the conductivity decreases with the addition of the silica. A rough orientation of the decrease is given by Maxwell's equation.^[134] The sample with unfunctionalized silica nanoparticles prepared by synthesis according to Stöber *et al.*,^[20] at an ammonia concentration of $0.97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, which were ground in the dried state, stands out. For this sample, an approximately constant conductivity was observed up to a silica weight fraction of 7.5 %. In addition, silica samples in ethylene carbonate and diethyl carbonate in a mass ratio of 3 to 7 and with additional 2 mM lithium hexafluorophosphate were analyzed by electrophoretic zeta potential measurement. By varying the silica weight fraction, clear indications were found that network effects occur even at very low silica weight fractions (0.05 %).

Experiments using simultaneous thermal analysis (thermogravimetry with differential thermal analysis and coupled mass spectrometry) also showed that even a very low residual moisture content of the silica particles catalyzes decomposition of the electrolyte and that it is essential to dry them intensively, directly before using them in the electrolyte due to the strongly noticeable hygroscopy.

In another collaboration with the University of Giessen, the influence of silica nanoparticles in lithium-ion electrolytes based on ionic liquids was investigated.^[120] The focus was on conductivity and viscosity as a function of the silica weight fraction. It became clear during the investigations that dispersion technique and preparation of the silica samples have an influence on both parameters that exceeds the effects of the surface functionalizations. It is striking that the unfunctionalized silica nanoparticle sample, which was synthesized by the synthesis method of Stöber *et al.*^[20] at an ammonia concentration of $0.97 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ and then ground in the dried state, also stands out in this project. This is the only sample that exhibits a higher conductivity at all silica weight fractions than would be expected based on Maxwell's equation.^[134]

To consider the influence of silica nanoparticles in a polyurethane-based gel-polymer electrolyte, the thermophysical properties, as well as the structure and conductivity of the gel-polymer electrolyte system were previously investigated without silica nanoparticles. Here, the focus was on determination of the Bond composition based on infrared spectroscopy and analysis of the thermophysical properties by differential scanning calorimetry.

The system investigated was a glycerol and hexamethylene diisocyanate-based polyurethane with linear polyethylene chains (PEG) in the range between 400 and 10000 g·mol⁻¹. It was observed that crystalline segments could be detected already from a PEG molecular weight of 2000 g·mol⁻¹. At a PEG molecular weight of 2000 g·mol⁻¹, a cold crystallization behavior is observed, and crystallization is detected starting at a PEG molecular weight of 6000 g·mol⁻¹ even in the cooling cycle of dynamic differential scanning calorimetry.

Although the polymer porosities are relatively constant with values between 20 and 40 % (determined by n-butanol adsorption) as a function of the isocyanate content and the PEG chain length, an almost linear dependence on the isocyanate content can be observed for the uptake of a commercially used lithium ion electrolyte (1 M lithium hexafluorophosphate in ethylene carbonate and dimethyl carbonate in a weight ratio of 1:1). In line with this trend, different conductivities were also detected, with the highest value at 5.8 mS·cm⁻¹ at 267 % electrolyte uptake and thus clearly exceeding the values of comparable materials. ^[104] Furthermore, the conductivity was also determined with electrolyte uptake limited to 150 % and here, too, exceptionally high conductivities were determined with values up to 3.83 mS·cm⁻¹. In addition, it was shown that the conductivity of the gel-polymer electrolytes exhibited an approximate Arrhenius behavior, especially at higher electrolyte uptakes in the temperature range between 5 and 60 °C. Based on this, the activation energy and the pre-exponential factor could be determined. With values between 0.11 and 0.18 eV, the activation energy is higher than that of the pure electrolyte. In particular, the sample with only limited electrolyte loading and the highest conductivity exhibits the highest activation energy. This indicates that, especially in the samples with limited electrolyte uptake, the polymer matrix is significantly involved in the conductivity process.

For the polyurethane samples it could be determined that the weight fraction of the linear PEG, as well as its molecular weight, demonstrate a clear influence on the conductivity. It can be observed that the samples with the highest proportion of free urethane groups also show the highest conductivity. In summary, it can be stated that a lower level of crosslinking results in a higher conductivity. In addition, the electrolyte content can be used to influence the conductivity mechanism and the hardness of the composites.

For the preparation of the silica-polyurethane composites, the previously selected synthesis parameters had to be slightly modified in order to obtain stable self-standing membranes. For comparison, a silica-free sample was therefore also synthesized and measured using the modified parameters. Propylamine-functionalized silica particles in concentrations of 0.5, 1 and 5 % were used to prepare covalently bonded silica particles in a polyurethane matrix. In the study as a gel-polymer electrolyte, a slight increase in conductivity as well as a significant increase in the activation energy were observed as a function of the silica content. However, a relatively high stability of the conductivity during repetitive temperature cycles of the impedance spectroscopy between 5 and 60 °C should be pointed out in particular, as well as a strikingly high low-temperature conductivity of $0.22 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ at $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ for the sample with a silica content of 5 %. Therefore, this is approximately a 8-fold higher value compared to the other samples and about 13 % of the conductivity of the liquid electrolyte at the same temperature. Abb. 138 shows a qualitative summary of the influences as a function of the silica content, isocyanate content and mass concentration of the linear PEG component.

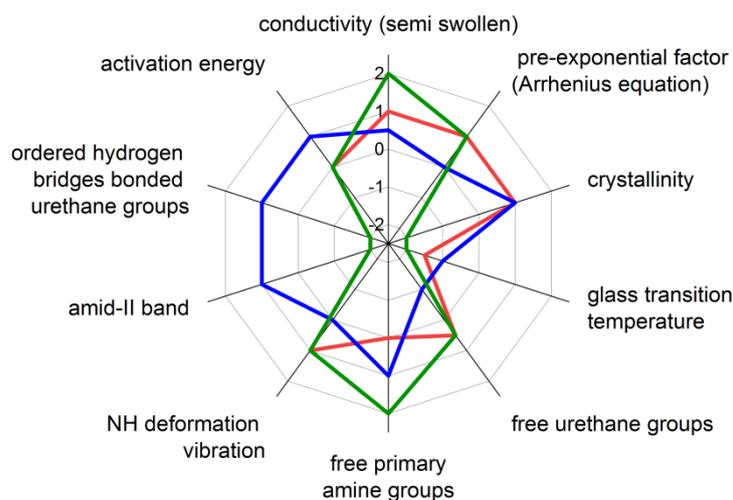


Abb. 138: Qualitative structural property relationship with increasing silica content (blue), with decreasing hard segment content (red) and increasing linear PEG content (green) of the polyurethane membranes. Here, the sign symbolizes a decrease (negative) or increase (positive) and the amount the magnitude of the respective decrease or increase.

8 Ausblick

Die vorliegende Arbeit bietet eine Fülle an Anknüpfungspunkten für weitere Forschungsvorhaben. Im Folgenden werden diese in Reihenfolge der Kapitel vorgestellt.

Die Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen, der Einfluss der Syntheseparameter sowie auch die Weiterentwicklung der Synthese nach Stöber *et al.*^[20] sind fortlaufend Bestandteil der wissenschaftlichen Diskussion.^[289–295] Auch die beschriebenen Mikroporenphänomene sind weiterhin Bestandteil der Forschung. Hierbei steht insbesondere die Wassersorptionsanalytik im Fokus, welche noch zum Teil ungeklärte Phänomene bei der Untersuchung mikroporöser Silica-Nanopartikel aufweist.^[296]

Zur weiteren Untersuchung der Effekte von (oberflächenfunktionalisierten) Silica-Partikeln in Flüssigelektrolyten erscheint es sinnvoll, die Phänomene an Modellsystemen mit noch weniger Parametern zu untersuchen. Hierbei könnten zum einen oberflächenmodifizierte Monolithe gewählt werden, wie sie z.B. von Chen *et al.*^[297] vermessen wurden, oder es könnten Leitfähigkeiten entlang einer oberflächenbeschichteten Glasplatte, welche in Kontakt zu einem Elektrolyt steht, (vgl. Aufbau von Yoshio *et al.*^[298]) in Abhängigkeit der Oberflächenbeschichtung und des Elektrolyt bestimmt werden. Daneben sind weitere Untersuchungen der Partikelanordnung in dem Elektrolyt von Relevanz. Hier könnten Messungen mittels REM und ionischen Flüssigkeiten wesentliche Informationen geben. Ebenso ist eine Bestimmung der Lithium-Ionen-Beweglichkeit mit NMR-Methoden zur mechanistischen Aufklärung der Silica-Elektrolyt-Komposite von Bedeutung, orientierend an bereits vorliegenden Untersuchungen anderer Systeme.^[231,299] Daneben ist auch eine tiefergehende Analyse der Zersetzungsprodukte in Abhängigkeit der Silica-Partikel von Interesse. Auch hierfür kommen NMR-Methoden sowie auch Massenspektrometrische-Methoden, wie sie z.B. von Jin *et al.*^[300] angewendet wurden, in Frage.

Für die Polyurethanmembranen stehen in erster Linie Syntheseoptimierungen im Fokus. Wesentliche weitere Optimierungsfaktoren für eine Anwendung sind die Synthese dünnerer selbsttragender Membranen sowie eine Reduktion der Synthesetemperatur. Dieses erfolgte bereits zum Teil, um Silica-Partikel einbringen zu können. Bei Festlegung definierter Struktur- bzw. Eigenschafts-Zielfaktoren könnte hier der Ansatz des *Design of Experiment* Anwendung finden.^[301] Zur Festlegung der Zielfaktoren sollten zuvor weitere Parameter ermittelt werden. Hierbei stehen sowohl die Charakterisierung mechanischer Eigenschaften (z.B. dynamisch-mechanische Analyse) sowie die Vermessung der Elektrolytkomposite in Lithium Halb- und Vollzellen im Fokus. Die Vermessung der Komposite in Zellen dient den Zielen, die Komposite hinsichtlich ihrer Lithium-Überführungszahl, Eigenschaften bei höheren Strömen und der Zyklenstabilität in Batteriezellen zu untersuchen.

Bezüglich der Silica-Polyurethan-Komposite gilt das Gleiche wie für die reinen Polyurethane. Bei den Silica-Polyurethan-Kompositen steht zusätzlich die Temperaturstabilität, Performance bei Tieftemperaturen sowie die Stabilität bei hohen Strömen von Halb- und Vollzellen in besonderem Fokus. Zusammenfassend erscheinen auch bei diesen Systemen spektroskopische Untersuchungen zielführend, um nähere Informationen über die molekularen Interaktionen und Leitfähigkeitsmechanismen zu bekommen. Eine andere interessante Option wäre es, die Isocyanatgruppen nicht vollständig umzusetzen, um so ein Abfangmaterial zu schaffen, welches Spuren von Wasser binden kann.^[302]

9 Experimentalteil

9.1 Allgemeine Arbeitsanweisungen

9.1.1 Allgemeine Arbeitsanweisung 1 (AA1)

Die Darstellung der Silica-Nanopartikel erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Litschauer *et al.*^[303] und basiert auf der Synthese von Stöber *et al.*^[20]

In einer repräsentativen Synthese wurden 100 mL Ethanol (99.8 %) mit 7 mL Ammoniak (25 %) vermischt und 10.51 g (50 mmol) Tetraethylorthosilikat hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für mindestens drei Tage bei Raumtemperatur gerührt und das Produkt durch Zentrifugation (20 Minuten, 10000 rzb) von der Lösung getrennt. Anschließend wurde der erhaltende Feststoff jeweils nacheinander in Ethanol (96 %), Wasser und erneut in Ethanol (96 %) dispergiert und erneut mittels Zentrifugation (20 Minuten, 10000 rzb) von der Lösung getrennt. Sofern die Partikel nicht gravimetrisch aus der Reaktionslösung separiert werden konnten, wurden die entstandenen Partikel durch Verdunstung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer separiert. Abschließend wurde der Niederschlag jeweils für mindestens drei Tage bei 60 °C getrocknet. Die erhaltenen Partikelagglomerate wurden anschließend, sofern nicht anders beschrieben mittels Kugelmühle zerkleinert.

9.1.2 Allgemeine Arbeitsanweisung 2 (AA2)

Ursprung dieser Vorschrift sind die Synthesen von Lazarin *et al.*^[304] sowie von Zhang *et al.*^[305] In einer repräsentativen Synthese wurden unter Schutzgasatmosphäre 3.40 g (51 mmol) Imidazol in 50 mL getrocknetem Toluol (über Molekularsieb getrocknet; <50 ppm Wasser) suspendiert und mit 9.2 mL 3-Chlorpropyltrimethoxysilan (50 mmol) versetzt. Dieses Reaktionsgemisch wurde für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

9.1.3 Allgemeine Arbeitsanweisung 3 (AA3)

Die Vorschrift basiert auf der Synthese von Liu *et al.*^[306] und geht zurück auf die Synthese von Brenna *et al.*^[307]

In einer repräsentativen Synthese wurde unter Stickstoff-Atmosphäre eine Lösung aus 3-Chloropropyltrimethoxysilan (9.2 mL, 50 mmol) und N-Methylimidazole (4.0 mL, 50 mmol) in 40 mL trockenem Toluol (über Molekularsieb getrocknet; <50 ppm Wasser) für 72 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlung der Reaktionslösung wurde die ionische Phase von der Organischen getrennt und dreimal mit Diethylether (99.5 % über Molekularsieb) gewaschen. Das Produkt wurde schließlich für zwölf Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

9.1.4 Allgemeine Arbeitsanweisung 4 (AA4)

Die Funktionalisierung der Silica-Nanopartikel erfolgte in Anlehnung an die Synthesen von Marini *et al.* sowie Lee *et al.*^[200,201]

Die Reaktionslösung des Stöber-Ansatzes wurde für mindestens drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 50 % des Ethanol-Volumens ergänzt und 20 % der Tetraethylorthosilcatstoffmenge in Form des Funktionalisierungsreagenz hinzu gegeben. Diese Reaktionslösung wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend analog zur AAV 1 gereinigt und getrocknet.

9.1.5 Allgemeine Arbeitsanweisung 5 (AA5)

Diese Synthesevorschrift baut auf den Vorschriften von Hill *et al.*^[232] und Oprea *et al.*^[233] auf.

Die beiden PEG-Komponenten wurden in 12 mL trockenem Toluol (über Molekularsieb getrocknet; <50 ppm Wasser) bei 35 °C gelöst und für mindestens 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde Hexamethylendiisocyanat mittels Pipette hinzugegeben und die Lösung für weitere 20 Minuten bei 35 °C gerührt.

Die Reaktionslösung wurde im Anschluss in eine Silikonform (Durchmesser Bodenfläche: 4 cm) überführt und mittels Alufolie abgedeckt. Im vorgeheizten Ofen wurde die Reaktionsmischung auf 50 °C erwärmt und mit dem in Tab. 62 vorgestellten Temperaturprogramm thermisch umgesetzt.

Tab. 62: Temperaturstufen der AA5.

Temperatur / °C	Umsetzungszeit / Stunden
50	18
70	4
100	2
120	18

Im Anschluss wurde der Ofen ausgestellt, die Probe aufgedeckt und das Material mit Wasser überdeckt, um eventuell nicht umgesetzte Isocyanat-Gruppen umzusetzen. Im abgekühlten Zustand wurde das Polymer aus der Form entnommen und für mindestens 30 Stunden in Ethanol eingelegt. Abschließend wurde es aus der Lösung entnommen und bei 60 °C getrocknet.

9.1.6 Allgemeine Arbeitsanweisung 6 (AA6)

Die beiden PEG-Komponenten, das Amin-funktionalisierte Silica sowie 1 mL Dichlormethan (99.8 %; über Molekularsieb getrocknet) wurden 15 Minuten bei Raumtemperatur unter Rühren gelöst und zusätzlich 20 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Anschließend wurde Hexamethylendiisocyanat mittels Pipette hinzugegeben und die Lösung für weitere 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wurde im Anschluss in eine runde Teflonschale (3.8 cm Durchmesser) überführt und mittels Alufolie abgedeckt. Im Ofen wurde die Reaktionsmischung auf 40 °C erwärmt und mit dem in Tab. 63 vorgestellten Temperaturprogramm thermisch umgesetzt.

Tab. 63: Temperaturstufen der AA6.

Temperatur / °C	Umsetzungszeit / Stunden
40	3
50	1
70	18
100	2
120	2

Im Anschluss wurde der Ofen ausgestellt, die Probe aufgedeckt und das Material mit Wasser überdeckt um eventuell nicht umgesetzte Isocyanat-Gruppen umzusetzen. Im abgekühlten Zustand wurde das Polymer aus der Form entnommen und für mindestens fünf Stunden in Ethanol eingelegt. Abschließend wurde es aus der Lösung entnommen und bei 60 °C getrocknet.

9.2 Durchgeführte Synthesen

9.2.1 Silica-Nanopartikel

Die Silica-Nanopartikel wurden gemäß AA1 dargestellt. In Tab. 64 sind die jeweiligen Reaktionsmischungen und Trennungswege angegeben.

Tab. 64: Stoffmengen der unterschiedlichen Silica-Nanopartikel-Reaktionsansätze.

Ethanol		TEOS		Ammoniak-Lösung		Trennungsmethode
<i>V</i> / mL	<i>n</i> / mol	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol	<i>V</i> / mL	<i>n</i> / mmol	
100	1.71	10.51	50.0	2.0	28	Rotationsverdampfer
100	1.71	10.51	50.0	4.0	55	Rotationsverdampfer
100	1.71	10.51	50.0	6.0	83	Zentrifuge
100	1.71	10.51	50.0	7.0	97	Zentrifuge und zu Vergleichszwecken mittels Rotationsverdampfer (vgl. Kap. 5.1.2.3)
100	1.71	10.51	50.0	8.0	110	Zentrifuge
100	1.71	10.51	50.0	10.0	140	Zentrifuge

In Tab. 65 sind zusätzlich die in dieser Arbeit als Material 1 bis 5 vorgestellten Silica-Materialien zugeordnet.

Tab. 65: Zuordnung der in der Arbeit als Mat. 1 bis 5 vorgestellten Silica-Partikel.

Material	Zuordnung
Mat. 1	Entspricht dem zuvor aufgeführten Silica-Nanopartikel-Reaktionsansatz mit 6 mL Ammoniak-Lösung. Allerdings wurde die Reaktionslösung während der Synthese auf 60 °C erwärmt.
Mat. 2	Entspricht dem zuvor aufgeführten Silica-Nanopartikel-Reaktionsansatz mit 10 mL Ammoniak-Lösung. Allerdings wurde die Reaktionszeit auf 24 h verkürzt und die TEOS-Lösung wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 30 Minuten hinzugefügt.
Mat. 3	Silica-Nanopartikel von Sigma-Aldrich Chemie GmbH; Produktnummer: 637238
Mat. 4K	Entspricht dem zuvor aufgeführten Silica-Nanopartikel-Reaktionsansatz mit 7 mL Ammoniak-Lösung. Die erhaltenen Partikelagglomerate wurden nach der Trocknung mittels Kugelmühle zerkleinert.
Mat 4.M	Entspricht dem zuvor aufgeführten Silica-Nanopartikel-Reaktionsansatz mit 7 mL Ammoniak-Lösung. Die erhaltenen Partikelagglomerate wurden nach der Trocknung mittels Mörser zerkleinert.
Mat. 5	Sphärische Silica-Partikel mit einer Partikelgröße zwischen 20 nm und 60 nm bezogen von IoLiTec GmbH

9.2.2 Darstellung von N-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazol

Die Darstellung von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazol erfolgte gemäß AA2.

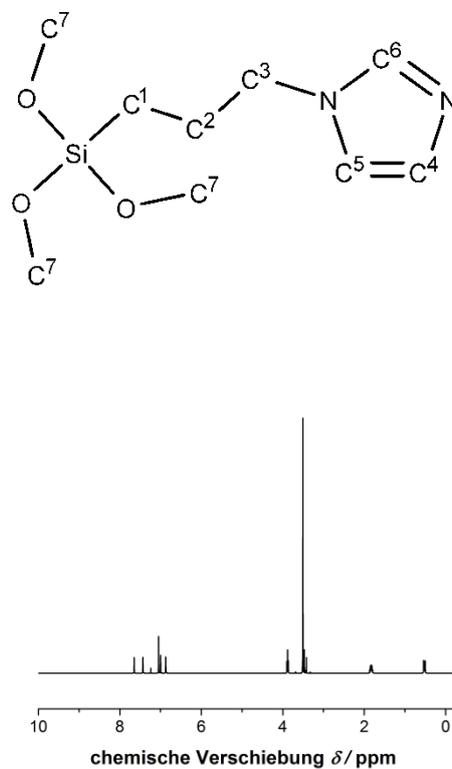


Abb. 139: ¹H-NMR-Spektrum von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazol in CDCl₃.

¹H-NMR (300 MHz, RT, CDCl₃): δ / ppm: 7.43 (s, 1H, H-C⁶), 7.00 (s, 1H, H-C⁴), 6.87 (s, 1H, H-C⁵), 3.88 (t, 3J = 7.1 Hz, 2H, H-C³), 3.50 (s, 9H, H-C⁷), 1.94 - 1.71 (m, 2H, H-C²), 0.71 - 0.41 (m, 2H, H-C¹).

Weitere Signale: δ : 7.65 (Imidazol), 7.24 (Chloroform), 7.05 Imidazol.

MS (EI): m/z 231 [M+H]⁺

9.2.3 Darstellung von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazolium-Chlorid

Die Darstellung von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazolium-Chlorid erfolgte gemäß AA3. Das Produkt wurde in Form einer hoch viskosen gelblichen Flüssigkeit erhalten.

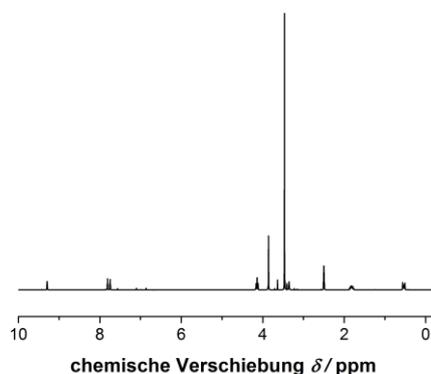
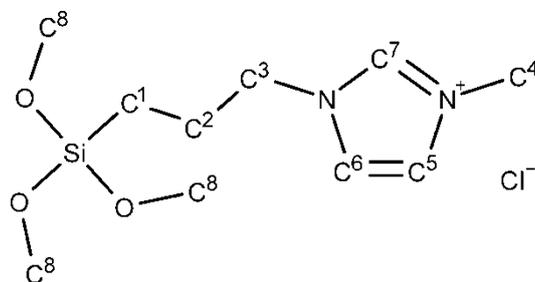


Abb. 140: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazolium-Chlorid in DMSO-d_6 .

^1H -NMR (300 MHz, RT, DMSO-d_6): δ / ppm: 9.29 (s, 1H,), 7.81 (t, $J=1.8$ Hz, 1H,), 7.74 (t, $J=1.8$ Hz, 1H,), 4.14 (t, $J=7.1$ Hz, 2H,), 3.86 (s, 3H,), 3.49-3.44 (m, 9H,), 1.90-1.71 (m, 2H,), 0.66-0.45 (m, 2H,)

Weiteres Signal δ / ppm: 2.5 (DMSO)

MS (EI): m/z 245 $[\text{M-Cl}]^+$

9.2.4 Darstellung von 1-Methyl-1-(3-Propyltrimethoxysilan)pyrrolidinium-Chlorid

Für die Darstellung von 1-Methyl-1-(3-Propyltrimethoxysilan)pyrrolidinium-Chlorid wurde AA3 auf N-Methylpyrrolidin übertragen. Folgende Stoffmengen bzw. Volumen wurden eingesetzt: N-Methylpyrrolidin (2 mL, 20 mmol), 3-Chloropropyltrimethoxysilan (3.8 mL, 20 mmol und 20 mL Toluol. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

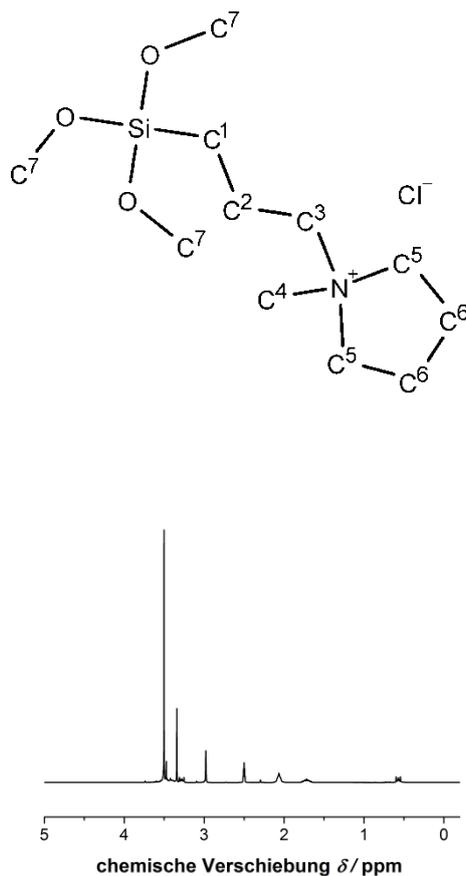


Abb. 141: ^1H -NMR-Spektrum von 1-Methyl-1-(3-Propyltrimethoxysilan)pyrrolidinium-Chlorid in DMSO-d_6 .

^1H -NMR (300 MHz, RT, DMSO-d_6): δ / ppm: 3.54-3.48 (m, 9H,), 3.34 (s, 4H,), 3.32-3.10 (m, 2H,), 2.98 (s, 3H,), 2.06 (s 4H,) 1.78-1.67 (m, 2H,), 0.62-0.52 (m, 2H,)

Weiteres Signal δ / ppm: 2.5 (DMSO)

MS (EI): m/z 248 $[\text{M-Cl}]^+$

9.2.5 Funktionalisierung

Die Silica-Funktionalisierungen erfolgten gemäß AA4. In Tab. 66 sind die jeweiligen Stoffmengen der Funktionalisierungsreagenzien angegeben. Für Hexamethyldisilazan wurde AA4 modifiziert und das zugegebene Volumen Ethanol verdoppelt. Als Basisreaktionslösung wurde jeweils der Ansatz mit 7 mL Ammoniak (vgl. Tab. 64), welcher zu Mat. 4 korrespondiert, verwendet.

Tab. 66: Stoffmengen der Funktionalisierungsreagenzien.

Reagenz	Volumen oder Masse pro 50 mmol TEOS	n / mmol pro 50 mmol TEOS
Aminopropyltrimethoxysilan	0.25 mL	1
1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan	0.20 mL	1
Mercaptopropyltrimethoxysilan	0.20 mL	1
1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazol	0.23 g	1
1-Methyl-3-(3-Propyltrimethoxysilan)imidazolium-Chlorid	0.28 g	1
1-Methyl-1-(3-Propyltrimethoxysilan)pyrrolidinium-Chlorid	0.28 g	1
Methyltrimethoxysilan	0.15 mL	1

9.2.6 Umsetzung der Thiol-Funktionalisierung zur Sulfonsäure

Die Oxidation der Thiol-Funktionalisierung erfolgte in Anlehnung an eine Synthese von Marschall *et al.*^[308]

In einer repräsentativen Synthese wurden 0.3 g funktionalisiertes Silica in 10 mL Wasserstoffperoxid (30 %) für 48 Stunden bei Raumtemperatur suspendiert. Das Produkt wurde durch Zentrifugation getrennt (20 min, 10000 rzb), in Ethanol dispergiert und erneut durch Zentrifugation getrennt. Hiernach wurde der erhaltene Feststoff in Schwefelsäure (1 M) für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zentrifugation gefolgt von zwei Waschsritten (je einmal mit Wasser und Ethanol) gereinigt. Abschließend wurde der Feststoff über zwei Tage bei 60 °C getrocknet.

9.2.7 Ionenaustausch

9.2.7.1 Protonenaustausch mit Lithiumhydroxid

Um die Sulfonsäure Protonen gegen Lithium-Kationen auszutauschen, wurden die erhaltenden Sulfonsäure-funktionalisierten Silica-Nanopartikel in Lithiumhydroxid-Lösung dispergiert.

In einer repräsentativen Synthese wurden 1.0 g Sulfonsäure-funktionalisiertes Silica in 50 mL demineralisiertem Wasser und 1.2 g Lithiumhydroxid (50 mmol) suspergiert. Die Suspension wurde für 48 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Material durch Zentrifugation (20 min, 10000 rzb) getrennt und einmal mit Wasser gewaschen. Abschließend wurde das Material zwei Tage lang bei 60 °C getrocknet.

9.2.7.2 Chlorid-Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat

Der Ionenaustausch mittels Kaliumhexafluorophosphat erfolgte nach Vorschrift von Fang *et al.*^[308] In einer repräsentativen Synthese wurden bei 60 °C im Ölpumpenvakuum 2.00 g in 20 mL trockenem Acetonitril (über Molekularsieb getrocknet; <0.01 % Wasser) suspendiert und unter Schutzgasatmosphäre 0.50 g Kaliumhexafluorophosphat (2.5 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionssuspension wurde über drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das modifizierte Silica wurde anschließend mittels Zentrifugation (20 Minuten; 10000 rzb) von der Reaktionslösung abgetrennt und mit je 50 mL Acetonitril, Ethanol, demineralisiertem Wasser sowie 150 mL Ethanol (96 %) nacheinander gewaschen. Das erhaltene Produkt wurde über 24 Stunden im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

9.2.7.3 Chlorid-Anionenaustausch mit Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid

Der Ionenaustausch mittels Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid erfolgte in wässriger Phase. In einer repräsentativen Synthese wurden 2.00 g funktionalisierte Silica-Nanopartikel in 30 mL Wasser suspendiert und mit 0.5 g Lithium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid über eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das modifizierte Silica wurde mittels Zentrifugation (20 Minuten; 10000 rzb) von der Reaktionslösung abgetrennt und mit je 30 mL demineralisiertem Wasser und Ethanol (96 %) nacheinander gewaschen. Die Waschflüssigkeit des zweiten Waschschrittes wurde mittels Silbernitratlösung auf die Anwesenheit von Chlorid-Ionen getestet, welches negativ ausfiel.

9.2.8 Polyurethan-Synthese

Die Polyurethane wurden gemäß AA5 dargestellt. In Tab. 67 sind die jeweiligen Stoffmengen angegeben.

Tab. 67: Eingesetzte Stoffmengen zur Polyurethan-Synthese.

Lineare Ethylen- glykol- Komponente	Stoffmasse lineare Ethylen glykol- Komponente / g	Stoff- masse Glycerol Ethoxylat / g	Stoffmenge lineare Ethylen- glykol- Komponente / mmol	Stoff- Menge Glycerol Ethoxylat / mmol	Volumen HDI / mL	Stoff- Menge HDI / mmol
-	-	2.50	-	2.50	2.00	12.5
-	-	2.50	-	2.50	2.60	16.2
-	-	2.50	-	2.50	2.96	30.6
Ethylen glykol	0.090	2.410	1.45	2.410	2.68	16.7
Ethylen glykol	0.047	2.453	0.76	2.453	2.35	14.7
PEG-400	0.48	2.02	1.2	2.02	2.24	14.0
PEG-400	0.28	2.24	0.70	2.24	2.15	13.4
PEG-1000	0.93	1.57	0.93	1.57	1.74	10.9
PEG-1000	0.59	1.91	0.59	1.91	1.82	11.4
PEG-1000	0.59	1.91	0.59	1.91	2.39	14.9
PEG-1000	0.59	1.91	0.59	1.91	2.74	17.1
PEG-2000	1.36	1.14	0.68	1.14	1.27	7.9
PEG-2000	0.97	1.54	0.49	1.54	1.47	9.2
PEG-2000	0.96	1.54	0.48	1.54	1.93	12.1
PEG-2000	0.96	1.54	0.48	1.54	2.21	13.8
PEG-6000	1.95	0.55	0.33	0.55	0.61	3.8

9 Experimentaltel - 9.2 Durchgeführte Synthesen

Lineare Ethylen- glykol- Komponente	Stoffmasse lineare Ethylenglykol- Komponente / g	Stoff- masse Glycerol Ethoxylat / g	Stoffmenge lineare Ethylen- glykol- Komponente / mmol	Stoff- Menge Glycerol Ethoxylat / mmol	Volumen HDI / mL	Stoff- Menge HDI / mmol
PEG-6000	1.64	0.61	0.27	0.61	0.84	5.2
PEG-6000	1.64	0.61	0.27	0.61	1.10	6.9
PEG-6000	1.64	0.61	0.27	0.61	1.26	7.9
PEG-10000	2.14	0.36	0.21	0.36	0.40	2.5
PEG-10000	1.90	0.61	0.19	0.61	0.58	3.6
PEG-10000	1.90	0.61	0.19	0.61	0.76	4.7
PEG-10000	1.90	0.61	0.19	0.61	0.87	5.4

9.2.9 Polyurethan-Silica-Komposit-Materialien

Die Polyurethan-Silica-Komposite wurden gemäß AA6 dargestellt. In Tab. 68 sind die jeweiligen Stoffmengen angegeben.

Tab. 68: Eingesetzte Stoffmengen der Polyurethan-Silica-Komposit-Synthese

Stoffmasse Aminopropyl- Silica / mg	Stoff- Masse PEG- 10000 / g	Stoffmasse Glycerol Ethoxylat / g	Stoff- Menge PEG 10000 / mmol	Stoffmenge Glycerol Ethoxylat / mmol	Volumen HDI / mL	Stoff- Menge HDI / mmol
-	1.09	0.35	0.11	0.35	0.344	2.15
7.1	1.09	0.35	0.11	0.35	0.344	2.15
14.7	1.09	0.35	0.11	0.35	0.344	2.15
75.8	1.09	0.35	0.11	0.35	0.344	2.15

9.3 Verwendete Geräte

9.3.1 Physisorption

Die Physisorptionsmessungen wurden mit Hilfe einer *QUADRASORB-SI-MP*, einer *Quadratorb evo* oder einer *Autosorb-6-MP* der Firma *Quantachrome* durchgeführt. Stickstoff-Physisorptionsisothermen wurden bei 77.15 K und Argon-Physisorptionsisothermen bei 87.15 K aufgenommen. Es wurden jeweils Gase in der Reinheit 99.9990 % verwendet. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software *QuadraWin 6.0* der Firma *Quantachrome*. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden Adsorptionsisothermen im Relativdruckbereich zwischen 0.08 und 0.2 mit einer Toleranz von 0.01 Torr, 1800 s Gleichgewichtszeit sowie 3000 s Auszeit aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mittels Mehrpunkt-BET-Auswertung unter Verwendung des *Micropore Assistent*, wie in Kap. 4.1 beschrieben.

9.3.2 Elektronenmikroskopie

Die REM-Bilder wurden an einem Mikroskop vom Typ *Leo 1525* der Firma *Zeiss* in Zusammenarbeit mit Renate Walter (Institut für Zoologie der Universität Hamburg) aufgenommen. Verwendet wurde eine Beschleunigungsspannung von 5 kV. Zuvor wurden die Proben mit einer leitfähigen Schicht aus Kohlenstoff bedampft.

9.3.3 Dynamische Lichtstreuung

Die Messungen erfolgten mit einem *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments*. Es wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet und das gestreute Licht im Winkel von 173° detektiert.

9.3.4 Zetapotential

Es wurde zur Bestimmung des Zetapotentials ein *Zetasizer Nano ZS* der Firma *Malvern Instruments* verwendet. Es wurde ein Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm verwendet und im Fast Field Reversal Modus gemessen. In wässriger Lösung wurde in 0.1 M Natriumchlorid-Lösung gemessen und zur Auswertung die *Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung* (Gleichung 19) mit einer Viskosität von 0.8872 mPa·s und einer Dielektrizitätskonstante von 78.5 verwendet. Im Falle der Messungen in Carbonat-Mischungen (s. Kap. 5.3.2) wurde aufgrund der längeren Debye-Länge zur Auswertung die *Hückel-Onsager-Gleichung* (Gleichung 20) einer Viskosität von 3.91 mPa·s und einer Dielektrizitätskonstante von 29.0 verwendet.

9.3.5 Thermogravimetrie mit Differenz-Thermoanalyse (DTA) und gekoppelter Massenspektrometrie

Die thermischen Analysen (Thermogravimetrie (TG), Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Emissionsgas-Analyse) wurden mit Hilfe einer *STA 449 F3 Jupiter®* Thermowaage der Firma *Netzsch* gekoppelt und mit einem *QMS 403 C Aëolos®*-Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt. Die Analyse erfolgte in einem Sauerstoff/Argon-Strom (20/80) bzw. im Kap. 5.3.3 in einem reinen Argon-Strom. Es wurden jeweils eine Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und ein Durchfluss von $0.33 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ verwendet.

9.3.5.1 *Behandlung Wasserempfindlicher Proben mit hohem Dampfdruck*

Im Rahmen dieser Arbeit sollten auch flüssige Elektrolytmischungen analysiert werden. Diese weisen einen hohen Dampfdruck auf und sind stark wasserempfindlich. Daher wurde für diese Proben ein spezielles Vorgehen angewandt:

Zum einen wurde um den Einfluss des Dampfdruckes auf den Massenverlust zu reduzieren mit einem abgedeckten Tiegel (siehe Abb. Abb. 142) gearbeitet.

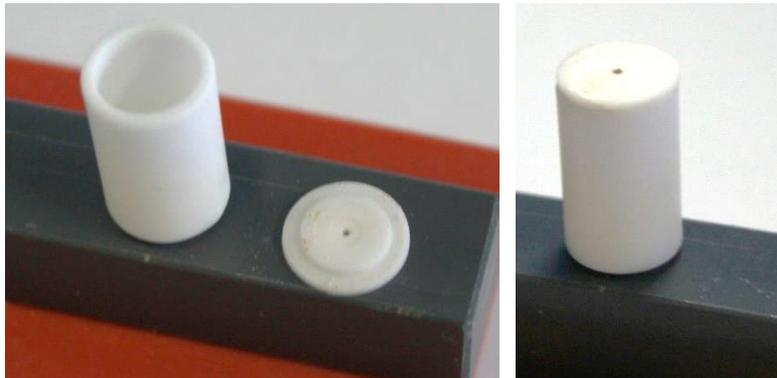


Abb. 142: Tiegel mit Deckel.

Zur Vermeidung einer Kontamination durch Wasser wurden die Proben in einer mit Schutzgas betriebenen Glovebox präpariert, in einem Plexiglas-Container (s. Abb. 143) transportiert und anschließend unter Argon-Gegenstrom in das Messgerät überführt.

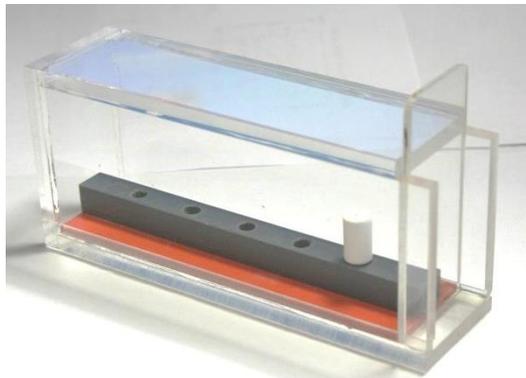


Abb. 143: Plexiglas-Container zur Überführung des Tiegels.

9.3.6 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Messungen erfolgten mit einer *Netzsch DSC 204 F1 Phoenix* in einem Temperaturbereich zwischen 153 und 423 K mit einer Heizrate von $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Gekühlt wurde mit flüssigem Stickstoff.

9.3.7 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mittels *PANalytical X'Pert Pro MRD* ausgerüstet mit *PIXcel*-Flächendetektor unter Verwendung von $\text{Cu-K}\alpha_1$ -Strahlung in θ - θ -Geometrie (Reflektion) aufgenommen. Der Generator wurde mit einer Stromstärke von 40 mA und einer Spannung von 45 kV betrieben. Die Diffraktogramme wurden mit folgenden Einstellungen aufgenommen: Zählzeit: 250 Sekunden pro Schritt; Schrittweite: 0.013° ; aktive Länge des Detektors 3.347° ; feste Primärblende mit einem Öffnungswinkel von $1/16^\circ$; Soller-Schlitz: 0.01° .

9.3.8 Infrarotspektroskopie

Die Messungen erfolgten mit einem *Bruker Alpha II FT-IR*-Spektrometer. Die Messungen im Kapitel 5.6 erfolgten mit einem *Bruker Vertex 70 FT-IR*-Spektrometer mit zusätzlichem ATR-Einsatz.

9.3.9 Leitfähigkeitsmessungen Polyurethan-Komposite (Kap. 5.5)

9.3.9.1 Probenpräparation

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde die Polymerprobe mit einem Rundeisen auf 10 mm Durchmesser kreisrund ausgestanzt, mittels Mikrometerschraube die Dicke bestimmt und mit 99 % Ethanol gesäubert und für mindestens 12 Stunden bei 60 °C getrocknet. Die noch heiße Probe wurde in eine mit Argon-Schutzgas betriebene Glovebox (Wasser und Sauerstoff max. 3 ppm) eingeschleust und für mindestens 30 Minuten evakuiert. In der Glovebox wurde die Probe gewogen und mit Elektrolyt versetzt. (Für vollständig gequollene Proben komplett mit Elektrolyt überschichtet, für teil-gequollene Proben mit ca. 150 % des Polymergewichtes an Elektrolyt benetzt.) Die Quellzeit betrug mindestens 14 Stunden. Anschließend wurde die Probe in die Messzelle überführt und zusammen mit dieser das Gewicht des Polymer-Elektrolyt-Komposits bestimmt. Die verschlossene Messzelle wurde ausgeschleust und Impedanzspektroskopisch vermessen.

9.3.9.2 Messzelle

Alle Messungen erfolgten mit *TSC Battery* Messzellen (kreisförmige Elektroden mit einem Radius von 4 mm) der Firma *rhid Instruments*. Die Messzelle wurde an einem mit Peltier-Element ausgerüsteten Messstand angeschlossen und in einem Temperaturbereich zwischen 243 und 333 K vermessen. Für die Messungen des reinen flüssigen Elektrolyt wurde eine Messzelle für Flüssigkeiten der Firma *rhid Instruments* (TSC 1600 Closed) verwendet. Diese besteht aus einem Platintiegel und einem in den Schraubdeckel eingelassenen Glasstab welcher vier weitere kontaktierbare Platinelektroden aufweist.

9.3.9.3 Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopischeuntersuchung erfolgte mit einem *VMP3* Potentiostat der Firma *BioLogic*. Gemessen wurde im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 1 MHz mit einer Amplitude von 50 mV.

9.3.9.4 Bestimmung der Leitfähigkeit

Die Bestimmung des Elektrolytwiderstandes erfolgte numerisch mittels der Software *RelaxIS* der Firma *rhd Instruments* unter Verwendung des in Abb. 144 vorgestellten Ersatzschaltplans.

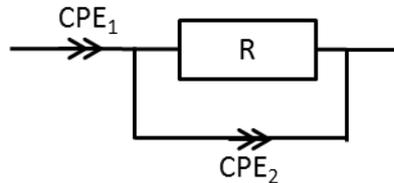


Abb. 144: Ersatzschaltplan zur numerischen Bestimmung des Elektrolytwiderstandes

Die Bestimmung der Zellkonstante (k) erfolgte geometrisch aus der Elektrodenfläche (A_E) der Messzelle und der Polymerdicke (d_P) im trockenen Zustand (s. Gleichung 52). Da eine Volumenzunahme des Polymers durch das Quellen mittels Elektrolyts zu beobachten war, ist dementsprechend die Leitfähigkeit stets unterschätzt.

$$k = \frac{d_P}{A_E} \quad \text{Gleichung 52}$$

Für die Bestimmung der Zellkonstante der Flüssigmesszelle wurde eine Kaliumchlorid-Lösung mit bekannter Leitfähigkeit ($1.413 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$) verwendet (Hanna HI 70031P).

9.3.10 Leitfähigkeitsmessungen Silica-Elektrolyt-Komposite

9.3.10.1 Carbonat basierter Elektrolyt-Komposite (Kap. 5.3.1)

Die Leitfähigkeit der in carbonat-basiertem Elektrolyt dispergierten Silica-Materialien wurde vom Kooperationspartner im Rahmen einer eigenständigen Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Janek an der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Zu den detaillierten Parametern wird an dieser Stelle hierauf verwiesen.^[221] Zu den wesentlichen Parametern:

Der Massenanteil Silica wurde in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre mit der entsprechenden Masse an Elektrolyt versetzt und mittels Ultraschall-Sonotrode dispergiert. (Hielscher, UP100H). Zur Bestimmung der Leitfähigkeit wurde eine Leitfähigkeitsmesszelle, mit Platinringelektroden (Mettler Toledo, Zellkonstante: 0.8 cm^{-1}) in ein temperaturgeregeltes Glasgefäß getaucht, in dem sich die zuvor dispergierte Probe befand. Zum vollständigen bedecken der Elektroden wurde ca. 4 mL Elektrolyt-Komposit benötigt. Während der anschließenden Messung musste die Probe in der Regel gerührt werden, um eine Sedimentation zu verhindern. Die in dieser Arbeit vorgestellten Proben wurden bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mittels Impedanzspektroskopie in einem Frequenzbereich zwischen 100 kHz und 50 Hz mit einer Amplitude von 50 mV vermessen.

Zur Auswertung der Impedanzspektroskopie wurde der Widerstand bei einem Phasenwinkel von 0° verwendet.

9.3.10.2 IL-Komposite (Kap. 5.4.1)

Die Leitfähigkeit der in IL-basiertem Elektrolyt dispergierten Silica-Materialien wurde vom Kooperationspartner im Rahmen einer eigenständigen Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Janek an der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Zu den detaillierten Parametern wird an dieser Stelle hierauf verwiesen.^[120] Zu den wesentlichen Parametern:

Der Massenanteil Silica wurde in einer Glovebox unter Argon-Atmosphäre mit der entsprechenden Masse an Elektrolyt versetzt und mittels Magnetrührer homogenisiert.

Die Proben wurden in einer zu der in Kap. 9.3.9.2 Vorgestellten baugleichen Zelle mittels Impedanzspektroskopie bei einer Temperatur von 25 °C in einem Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 1 Hz mit einer Amplitude von 10 mV vermessen.

Anschließend wurden die Messdaten mittels eines Ersatzschaltplans aus Constant-Phase-Element und Widerstand in Reihenschaltung ausgewertet. Sofern innerhalb des vermessenen Frequenzbereiches ein signifikanter Bereich mit einem Phasenwinkel von 0° detektiert wurde, so wurde in diesem Frequenzbereich ein Fit für einen ohmschen Widerstand durchgeführt. Die Zellkonstante der Messzelle wurde mittels 0.1 M Kaliumchlorid-Lösung bei 25 °C bestimmt ($12.8 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).

9.3.11 Viskositätsmessung IL-Komposite (Kap. 5.4.2)

Die Viskositäten der in IL-basiertem Elektrolyt dispergierten Silica-Materialien wurde vom Kooperationspartner im Rahmen einer eigenständigen Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Janek an der Justus-Liebig-Universität Gießen durchgeführt. Zu den detaillierten Parametern wird an dieser Stelle hierauf verwiesen.^[120] Zu den wesentlichen Parametern:

Die Viskositätsmessungen wurden an einem Rheometer (MCR 302) von Anton Paar im Trockenraum des Labors für Batterie- und Elektrolytchemie (BELLA) am Institut für Nanotechnologie, KIT in Karlsruhe (Germany) durchgeführt. Für die Messungen wurde eine Kegel-Platten-Geometrie gewählt mit einem Winkel von 1°, einem Durchmesser von 50 mm und einem Spalt von 101 µm. Die Schergeschwindigkeit wurde logarithmisch von 0.1 s^{-1} bis 10000 s^{-1} variiert. In dieser Arbeit sind jeweils die Messwerte für eine Schergeschwindigkeit von 0.1 s^{-1} dargestellt, da das System sich in diesem Zustand am ungestörtesten befindet. Das Rühren der jeweiligen Proben wurde ca. 15 Minuten vor der Messung beendet und nach Ausrichtung des Kegels in Messposition für weitere 15 Minuten gewartet.

10 Chemikalienverzeichnis

Tab. 69: Sicherheit und Entsorgung; Klassifizierung gemäß Quelle ^[309] sofern nichts anderes direkt an der Substanz vermerkt ist.

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Acetonitril		225, 302+312+332 , 319	210, 240, 302+352, 305+351+338, 403+233	a)
Aminopropyltri- methoxysilan		315, 318	280, 305+351+338	a)
Ammoniak-Lösung (25 %)		290, 314, 335, 400	260, 273, 280, 301+330+331, 303+361+353, 305+351+338	Erst b) dann c)
1-Butanol		226, 302, 315, 318, 335, 336	210, 280, 302+352, 305+351+338, 313	a)
Calciumchlorid		319	305+351+338	Erst d) dann c)
3-Chlorpropyl- trimethoxysilan ^[310]		315, 319, 335	280, 271, 261, 264, 304, 340, 312, 302, 352, 362-2, 363, 332, 313, 305, 351, 338, 337, 405, 501	a)
Dichlormethan		315, 319, 335, 336, 351, 373	261, 281, 305+351+373	e)
Diethylcarbonat		226	210	a)
Dimethylcarbonat		225	210, 240, 403+233	a)

10 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Dimethylsulfoxid-d ₆	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.			a)
Ethanol		225, 319	210, 240, 305+351+338, 403+233	a)
Ethylencarbonat		319	280, 305+351+338, 310	Erst f) dann a)
1,1,1,3,3,3- Hexamethyldisilaza n		225, 302, 311+331, 314	210, 280, 301+330+331, 302+352, 304+340, 305+351+338, 308+310, 403+235	Erst g), dann b) dann c)
Hexamethylen-1,6- diisocyanat		302, 330, 315, 317, 319, 334, 335	260, 280, 285, 309+311, 301+310, 304+340, 302+350, 305+351+338, 403+233	Erst g) dann e)
Imidazol		302, 314, 360D	201, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310	Erst f) dann a)
Kaliumhexa- fluorophosphat ^[311]		314	280, 305+351+338, 310	Erst h) dann b) dann i)

10 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Lithium- bis(trifluoromethyl- sulfonyl)imid		301+311, 314, 373, 412	273, 280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310	Erst h) dann b) dann i)
Lithiumhexafluoro- phosphat		301, 314, 372	260, 280, 301+330+331+310 , 303+361+353, 304+340+310, 305+351+338	Erst h) dann b) dann i)
Lithiumhydroxid		302, 314	280, 305+351+338, 303+361+353, 301+330+331, 310	Erst d) dann i)
LP30 ^[311]		226, 302, 315, 319, 372	210, 260, 301+312+330, 305+351+338, 370+378	Erst h) dann b) dann i)
LP47 ^[311]		226, 302, 315, 319, 372	210, 260, 301+312+330, 305+351+338, 370+378	Erst h) dann b) dann i)
Mercaptopropyltri- methoxysilan ^[310]		302, 317, 411	280, 273, 261, 270, 264, 272, 391, 301, 312, 330, 302, 352, 363, 333, 313, 501	a)

10 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
N-Methylimidazol		302, 311, 314	280, 301+330+331, 302+352, 305+351+338, 308+310	a)
N-Methylpyrrolidin		225, 301, 332, 314, 411	210, 240, 273, 280, 301+330+331, 305+351+338, 308+310, 403+235	a)
N-(3-Propyltrimethoxysilan)- Imidazol	Nicht vollständig untersuchter Stoff			a)
Methyltrimethoxy- silan		225	210, 262, 403+235	a)
1-Methyl-3-(3- Propyltrimethoxy- silan)imidazolium- Chlorid	Nicht vollständig untersuchter Stoff			a)
1-Methyl-1-(3- Propyltrimethoxy- silan)pyrrolidinium- Chlorid	Nicht vollständig untersuchter Stoff			a)
Polyethylenglykol	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.			Erst f) dann a)
Polyurethan	Kein gefährlicher Stoff nach GHS.			j)
Silbernitrat-Lösung (0.1 N) ^[312]		290, 315, 319, 410	273, 302+352, 305+351+338	c)

10 Chemikalienverzeichnis

Substanz	Symbol	H-Sätze	P-Sätze	Entsorgung
Silica-Nanopartikel		Kein gefährlicher Stoff nach GHS.		j)
Silica-Nanopartikel (organisch modifiziert)		Nicht vollständig untersuchter Stoff		j)
Tetraethylortho- silicat		226, 332, 319, 335	210, 261, 280, 303+361+353, 304+340+310, 370+378, 403+235	Erst g) dann a)
Trichlormethan (deuteriert)		302, 331, 315, 319, 351, 361d, 336, 372	261, 281, 305+351+338, 311	e)
Toluol		225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 240, 301+310+330, 302+352, 314, 403+233	a)
Wasserstoffperoxid (30 %)		302, 318	280, 305+351+338, 313	Erst k) dann c)

Entsorgungsschlüssel:

- a) Behälter für organische Lösungsmittel (halogenfrei).
- b) Vorsichtig neutralisiert.
- c) Behälter für Säuren (nitratfrei).
- d) In Wasser gelöst.
- e) Behälter für organische Lösungsmittel (halogenhaltig).
- f) In Ethanol gelöst.
- g) In Ethanol und Wasser umgesetzt.
- h) In Calciumchlorid-Lösung lösen.
- i) Behälter für Basen.
- j) Feststoff-Behälter für kontaminierte Betriebsmittel und Filtermaterialien.
- k) Peroxide durch Aufkochen zersetzen.

10.1 KMR-Substanzen

Tab. 70: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten KMR-Stoffe.^[309]

CAS-Nummer	Stoffname	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
75-09-2	Dichlormethan	Lösungsmittel, 50 mL	Karzinogenität, Kat. 2
288-32-4	Imidazol	Edukt zur Synthese, 25 g	Reproduktions- toxizität, Kat. 2
865-49-6	Trichlormethan (deuteriert)	Lösungsmittel, 10 mL	Karzinogenität, Kat. 1B; Reproduktions- toxizität, Kat. 2
108-88-3	Toluol	Lösungsmittel, 1 L	Reproduktions- toxizität, Kat. 2

11 Literaturverzeichnis

- [1] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *60*, 309–319.
- [2] Sony, “Unternehmensgeschichte,” zu finden unter <http://www.sony.net/SonyInfo/CorporateInfo/History/SonyHistory/2-13.html>, letzter Zugriff am **12.03.2019**.
- [3] Y. Ding, Z. P. Cano, A. Yu, J. Lu, Z. Chen, *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2*, 1–28.
- [4] X. Luo, J. Wang, M. Dooner, J. Clarke, *Appl. Energy* **2015**, *137*, 511–536.
- [5] U. Köhler, J. Kümpers, M. Ullrich, *J. Power Sources* **2002**, *105*, 139–144.
- [6] “GSMARENA,” zu finden unter www.gsmarena.com, letzter Zugriff am **12.03.2019**.
- [7] R. J. Brodd, *Factors Affecting U.S. Production Decisions: Why Are There No Volume Lithium-Ion Battery Manufacturers in the United States?*, Gaithersburg, **2006**.
- [8] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, G. Pasaoglu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *89*, 292–308.
- [9] M. Broussely, J. P. Planchat, G. Rigobert, D. Virey, G. Sarre, *J. Power Sources* **1997**, *68*, 8–12.
- [10] FlightGlobal.com, “Battery supplier Saft has clarified that Airbus installed and delivered the first A350-900 equipped with rechargeable lithium-ion batteries to a customer at the end of last year,” zu finden unter www.flightglobal.com/news/articles/lithium-ion-%0Abatteries-fly-again-on-a350-900-425894/, letzter Zugriff am **13.03.2019**.
- [11] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 267–278.
- [12] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. A. Aziz, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 1999–2008.
- [13] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 210–224.

- [14] L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, *J. Power Sources* **2013**, 226, 272–288.
- [15] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvart-Moynot, F. Huet, *J. Power Sources* **2016**, 306, 178–192.
- [16] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, *Energy Storage Mater.* **2018**, 10, 246–267.
- [17] B. Nykvist, M. Nilsson, *Nat. Clim. Chang.* **2015**, 5, 100–103.
- [18] IRENA, *Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030*, International Renewable Agency Energy, Abu Dhabi, **2017**.
- [19] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2019**.
- [20] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62–69.
- [21] H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1994**, 14, 189–204.
- [22] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 4847–4854.
- [23] T. Matsoukas, E. Gulari, *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, 132, 13–21.
- [24] M. T. Harris, R. R. Brunson, C. H. Byers, *J. Non. Cryst. Solids* **1990**, 121, 397–403.
- [25] G. H. Bogush, C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 1–18.
- [26] D. L. Green, J. S. Lin, Y.-F. Lam, M. Z.-C. Hu, D. W. Schaefer, M. T. Harris, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 266, 346–358.
- [27] Y. Huang, J. E. Pemberton, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 360, 175–183.
- [28] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, H. A. Mayer, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 368, 208–219.
- [29] C. C. M. C. Carcouet, M. W. P. van de Put, B. Mezari, P. C. M. M. Magusin, J. Laven, P. H. H. Bomans, H. Friedrich, A. C. C. Esteves, N. A. J. M. Sommerdijk, R. A. T. M. van Benthem, G. de With, *Nano Lett.* **2014**, 14, 1433–1438.

- [30] Y. Han, Z. Lu, Z. Teng, J. Liang, Z. Guo, D. Wang, M.-Y. Han, W. Yang, *Langmuir* **2017**, *33*, 5879–5890.
- [31] C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **2009**, *134*, 159–167.
- [32] J. B. Goodenough, Y. Kim, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 587–603.
- [33] B. Scrosati, *J. Solid State Electrochem.* **2011**, *15*, 1623–1630.
- [34] G. E. Blomgren, *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164*, A5019–A5025.
- [35] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1800561.
- [36] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, X. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 3857–3886.
- [37] Nobel Media AB, “The Nobel Prize in Chemistry 2019,” zu finden unter www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary, letzter Zugriff am **02.01.2021**.
- [38] M. S. Whittingham, *Science* **1976**, *192*, 1126–1127.
- [39] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 783–789.
- [40] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, *Secondary Battery*, **1985**, USP4,668,595.
- [41] A. Yoshino, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 5798–5800.
- [42] T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue, Eds. , *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, Springer, New York, Heidelberg, Dordrecht, London, **2014**.
- [43] W. S. Harris, *Electrochemical Studies in Cyclic Esters*, **1958**.
- [44] R. Jasinski, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1970**, *26*, 189–194.
- [45] E. Paled, *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 2047–2051.
- [46] J. S. Gnanaraj, R. W. Thompson, J. F. DiCarlo, K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A185–A191.
- [47] K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303–4417.

- [48] M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *62*, 177–186.
- [49] M. S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A455–A462.
- [50] M. S. Ding, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A620–A628.
- [51] M. S. Ding, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A2007–A2015.
- [52] M. S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A40–A47.
- [53] M. S. Ding, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A731–A738.
- [54] M. S. Ding, K. Xu, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A132–A140.
- [55] I. Cekic-Laskovic, N. von Aspern, L. Imholt, S. Kaymaksiz, K. Oldiges, B. R. Rad, M. Winter, *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375*, 37.
- [56] Y. Shim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 28649–28657.
- [57] “Innovations in Electrolytes - Market Research of Liquid and Solid Electrolyte for Lithium Batteries,” zu finden unter www.msesupplies.com/blogs/news/innovations-in-electrolytes-%0Amarket-research-of-liquid-and-solid-electrolyte-for-lithium-batteries, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [58] “Global RMB 5.86 Billion Lithium Battery Electrolyte Industry Report 2017-2021 with Focus on the Chinese Industry - Research and Markets,” zu finden unter www.prnewswire.com/news-%0Areleases/global-rmb-586-billion-lithium-battery-electrolyte-industry-report-2017-%0A2021-with-focus-on-the-chinese-industry---research-and-markets-300422469.html, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [59] O. Kai, “BASF sells electrolyte assets in Europe and U.S. to Chinese firm for \$1.2 mln,” zu finden unter www.nbdpress.com/articles/2018-09-28/5413.html, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [60] “BASF erwirbt Elektrolyte-Aktivitäten von Merck,” zu finden unter www.chemie.de/news/136619/basf-%0Aerwirbt-elektrolyte-aktivitaeten-von-merck.html, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [61] G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J.-P. Bertrand, G. Marlair,

- Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9145–9155.
- [62] “Lithium hexafluorophosphate solution in ethylene carbonate and dimethyl carbonate,” zu finden unter www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/746711, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [63] “Lithium hexafluorophosphate solution in in ethylene carbonate and ethyl methyl carbonate,” zu finden unter www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/746738, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [64] “Lithium hexafluorophosphate solution in ethylene carbonate and diethyl carbonate,” zu finden unter www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/746746, letzter Zugriff am **27.03.2019**.
- [65] D. Aurbach, Y. Talyosef, B. Markovsky, E. Markevich, E. Zinigrad, L. Asraf, J. S. Gnanaraj, H.-J. Kim, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 247–254.
- [66] M. Marcinek, J. Syzdek, M. Marczewski, M. Piszcz, L. Niedzicki, M. Kalita, A. Plewa-Marczewska, A. Bitner, P. Wieczorek, T. Trzeciak, M. Kasprzyk, Z. Zukowska, A. Zalewska, W. Wieczorek, *Solid State Ionics* **2015**, *276*, 107–126.
- [67] A. Lewandowski, A. Świdowska-Mocek, *J. Power Sources* **2009**, *194*, 601–609.
- [68] J. Pitawala, A. Martinelli, P. Johansson, P. Jacobsson, A. Matic, *J. Non. Cryst. Solids* **2015**, *407*, 318–323.
- [69] T. Frömling, M. Kunze, M. Schönhoff, J. Sundermeyer, B. Roling, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 12985–12990.
- [70] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. commun.* **2003**, *5*, 594–598.
- [71] O. Borodin, G. D. Smith, W. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16879–16886.
- [72] F. Castiglione, E. Ragg, A. Mele, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 153–157.
- [73] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567–5580.
- [74] A. Arya, A. L. Sharma, *Ionics (Kiel)*. **2017**, *23*, 497–540.

- [75] Z. Xue, X. Xie, *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.* **2015**, *3*, 19218–19253.
- [76] L. Long, S. Wang, M. Xiao, Y. Meng, *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 10038–10069.
- [77] A. Hofmann, M. Schulz, T. Hanemann, *Electrochim. Acta* **2013**, *89*, 823–831.
- [78] S. Liang, W. Yan, X. Wu, Y. Zhang, Y. Zhu, H. Wang, Y. Wu, *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 2–18.
- [79] C. Labrèche, J. Prud'homme, *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 130–136.
- [80] J.-M. Tarascona, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P. C. Warren, *Solid State Ionics* **1996**, *86–88*, 49–54.
- [81] D. Saikia, Y.-H. Chen, Y.-C. Pan, J. Fang, L.-D. Tsai, G. T. K. Fey, H.-M. Kao, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10542–10551.
- [82] J. Yang, T. J. Barbarich, A. R. Barron, **2013**, *12*, 49–56.
- [83] Y. Li, X. Ma, N. Deng, W. Kang, H. Zhao, Z. Li, B. Cheng, *Fibers Polym.* **2017**, *18*, 212–220.
- [84] M. Zhao, J. Wang, C. Chong, X. Yu, L. Wang, Z. Shi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 101115–101120.
- [85] H. Wu, Y. Cao, H. Su, C. Wang, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2018**, *57*, 1361–1365.
- [86] J. Shi, Y. Yang, H. Shao, *J. Memb. Sci.* **2018**, *547*, 1–10.
- [87] P. Yan, Z. Huang, Y. Lin, X. Wu, Y. Yang, D. Wang, F. Chen, C. Zhang, D. He, *Ionics (Kiel)*. **2014**, *21*, 593–599.
- [88] N. H. Idris, M. M. Rahman, J.-Z. Wang, H.-K. Liu, *J. Power Sources* **2012**, *201*, 294–300.
- [89] Z. H. Li, C. Cheng, X. Y. Zhan, Y. P. Wu, X. D. Zhou, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 4403–4407.
- [90] S. R. Park, Y. C. Jung, W. K. Shin, K. H. Ahn, C. H. Lee, D. W. Kim, *J. Memb. Sci.* **2017**, *527*, 129–136.
- [91] Y. Zhai, K. Xiao, J. Yu, J. Yang, B. Ding, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 10551–10558.
- [92] C. He, J. Liu, J. Cui, J. Li, X. Wu, *Solid State Ionics* **2018**, *315*, 102–110.
-

- [93] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, N. A. Hamid, *Polym. Test.* **2017**, *60*, 124–131.
- [94] H. Li, C. Y. Chao, P. L. Han, X. R. Yan, H. H. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 6–11.
- [95] X. R. Pan, F. Lian, Y. He, Y. F. Peng, X. M. Sun, Y. Wen, H. Y. Guan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, 41839.
- [96] Q. Lu, Y. B. He, Q. Yu, B. Li, Y. V. Kaneti, Y. Yao, F. Kang, Q. H. Yang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1604460.
- [97] W. Li, Y. Xing, Y. Wu, J. Wang, L. Chen, G. Yang, B. Tang, *Electrochim. Acta* **2015**, *151*, 289–296.
- [98] D.-W. Kang, J.-K. Kim, *J. Electroanal. Chem.* **2016**, *775*, 37–42.
- [99] C. M. Costa, J. L. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Méndez, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2014**, *245*, 779–786.
- [100] J. Kozakiewicz, J. Przybylski, K. Sylwestrzak, *Polym. Adv. Technol.* **2016**, *27*, 258–265.
- [101] P. Sun, Y. Liao, H. Xie, T. Chen, M. Rao, W. Li, *J. Power Sources* **2014**, *269*, 299–307.
- [102] Y. Xing, Y. Wu, H. Wang, G. Yang, W. Li, L. Xu, X. Jiang, *Electrochim. Acta* **2014**, *136*, 513–520.
- [103] W. Li, Y. Wu, J. Wang, D. Huang, L. Chen, G. Yang, *Eur. Polym. J.* **2015**, *67*, 365–372.
- [104] Y. Liu, X. Peng, Q. Cao, B. Jing, X. Wang, Y. Deng, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 19140–19146.
- [105] J. Zheng, X. Li, Y. Yu, X. Zhen, Y. Song, X. Feng, Y. Zhao, *J. Solid State Electrochem.* **2014**, *18*, 2013–2018.
- [106] M. Keller, A. Varzi, S. Passerini, *J. Power Sources* **2018**, *392*, 206–225.
- [107] A. J. Bhattacharyya, M. Dollé, J. Maier, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2004**, *630*, 1695–1695.
- [108] C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120*, 1289–1291.
- [109] A. J. Bhattacharyya, J. Maier, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 811–814.
-

- [110] A. J. Bhattacharyya, M. Dollé, J. Maier, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A432–A434.
- [111] M. Schmidt, U. Heider, A. Kuehner, R. Oesten, M. Jungnitz, N. Ignat'ev, P. Sartori, *J. Power Sources* **2001**, *97–98*, 557–560.
- [112] A. J. Bhattacharyya, M. Patel, S. K. Das, *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2009**, *140*, 1001–1010.
- [113] S. K. Das, S. S. Mandal, A. J. Bhattacharyya, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1391–1399.
- [114] A. Jarosik, C. Pfaffenhuber, A. Bunde, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3961–3966.
- [115] A. L. Santhosha, A. J. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11317–11325.
- [116] K. Sann, J. Roggenbuck, N. Krawczyk, H. Buschmann, B. Luerßen, M. Fröba, J. Janek, *Electrochim. Acta* **2012**, *60*, 1–6.
- [117] Y. Lu, S. K. Das, S. S. Moganty, L. A. Archer, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4430–4435.
- [118] M. Latifatu, M. Hu, S. J. Kim, C. Y. Bon, C. Kang, W. Il Cho, J. M. Ko, *Solid State Ionics* **2018**, *319*, 7–12.
- [119] A. Pelz, M. Grünebaum, H.-D. Wiemhöfer, in *Encycl. Interfacial Chem.* (Ed.: K. Wandelt), Elsevier, **2018**, pp. 660–673.
- [120] N. Krawczyk, Effect of Nanostructured Silica Filler Materials on Ionic Liquid-Based Lithium Electrolytes, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2014**.
- [121] Y. Shi, D. Tan, M. Li, Z. Chen, *Nanotechnology* **2019**, *30*, 302002.
- [122] A. Unemoto, Y. Iwai, S. Mitani, S. Baek, S. Ito, T. Tomai, J. Kawamura, I. Honma, *Solid State Ionics* **2011**, *201*, 11–20.
- [123] A. Unemoto, Y. Iwai, S. Mitani, S.-W. Baek, S. Ito, T. Tomai, J. Kawamura, I. Honma, *Solid State Ionics* **2012**, *225*, 416–419.
- [124] S. Ito, A. Unemoto, H. Ogawa, T. Tomai, I. Honma, *J. Power Sources* **2012**, *208*, 271–275.

- [125] Y. Saito, T. Umecky, J. Niwa, T. Sakai, S. Maeda, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11794–11802.
- [126] T. Umecky, Y. Saito, Y. Okumura, S. Maeda, T. Sakai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 3357–3364.
- [127] J. Nordström, L. Aguilera, A. Matic, *Langmuir* **2012**, *28*, 4080–4085.
- [128] X. Fu, D. Yu, J. Zhou, S. Li, X. Gao, Y. Han, P. Qi, X. Feng, B. Wang, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 4236–4258.
- [129] M. Zhu, J. Wu, Y. Wang, M. Song, L. Long, S. H. Siyal, X. Yang, G. Sui, *J. Energy Chem.* **2019**, *37*, 126–142.
- [130] H.-S. Jeong, E.-S. Choi, S.-Y. Lee, J. H. Kim, *J. Memb. Sci.* **2012**, *415–416*, 513–519.
- [131] Y. H. Liao, M. M. Rao, W. S. Li, L. T. Yang, B. K. Zhu, R. Xu, C. H. Fu, *J. Memb. Sci.* **2010**, *352*, 95–99.
- [132] Y. Zhai, K. Xiao, J. Yu, B. Ding, *Electrochim. Acta* **2015**, *154*, 219–226.
- [133] K. Feitosa, S. Marze, A. Saint-Jalmes, D. J. Durian, *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17*, 6301–6305.
- [134] J. C. Maxwell, *A Treatise on Electricity and Magnetism*, Dover Publications Inc., **1891**.
- [135] J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dubé, *Appl. Energy* **2016**, *164*, 99–114.
- [136] H. Liu, Z. Wei, W. He, J. Zhao, *Energy Convers. Manag.* **2017**, *150*, 304–330.
- [137] Z. Song, H. Hofmann, J. Li, J. Hou, X. Zhang, M. Ouyang, *Appl. Energy* **2015**, *159*, 576–588.
- [138] Q. Liu, C. Du, B. Shen, P. Zuo, X. Cheng, Y. Ma, G. Yin, Y. Gao, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 88683–88700.
- [139] M.-T. F. Rodrigues, G. Babu, H. Gullapalli, K. Kalaga, F. N. Sayed, K. Kato, J. Joyner, P. M. Ajayan, *Nat. Energy* **2017**, 17108.
- [140] D. Yaakov, Y. Gofer, D. Aurbach, I. C. Halalay, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, A1383–A1391.
-

- [141] X. Dong, Z. Guo, *Joule* **2018**, *2*, 902–913.
- [142] H. Yang, G. V. Zhuang, P. N. Ross, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 573–579.
- [143] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A42–A44.
- [144] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura, M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1628–A1636.
- [145] C. L. Campion, W. Li, W. B. Euler, B. L. Lucht, B. Ravdel, J. F. Dicarolo, R. Gitzendanner, K. M. Abraham, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A194–A197.
- [146] S. F. Lux, I. T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kostecki, *Electrochem. commun.* **2012**, *14*, 47–50.
- [147] O. Bayer, *Angew. Chemie* **1947**, *59*, 257–272.
- [148] “Bayer Unternehmensgeschichte,” zu finden unter www.bayer.de/de/otto-bayer.aspx, letzter Zugriff am **18.05.2018**.
- [149] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
- [150] L. Bisticic, G. Baranovic, M. Leskovic, E. G. Bajsic, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 1975–1987.
- [151] O. Malay, O. Oguz, C. Kosak, E. Yilgor, I. Yilgor, Y. Z. Menciloglu, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 5310–5320.
- [152] I. Javni, A. Waddon, R. G. Y. Ba, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *76*, 133–151.
- [153] L. M. Chiacchiarelli, I. Puri, D. Puglia, J. M. Kenny, L. Torre, *Thermochim. Acta* **2012**, *549*, 172–178.
- [154] M. Sasidharan, D. Liu, N. Gunawardhana, M. Yoshio, K. Nakashima, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 13881–13888.
- [155] Y. Duan, S. C. Jana, B. Lama, M. P. Espe, *Langmuir* **2013**, *29*, 6156–6165.
- [156] Q. Xu, H. Sardon, J. M. W. Chan, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2011–2022.

- [157] S. Zhang, M. Guo, Z. Chen, Q. H. Liu, X. Liu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *443*, 525–534.
- [158] J. W. Vogel, Nanoporöse Organosilicahybridmaterialien Als Elektrolytadditive Für Lithium-Ionen-Batterien, Masterarbeit, Universität Hamburg, **2011**.
- [159] J. L. Schaefer, S. S. Moganty, D. A. Yanga, L. A. Archer, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10094–10101.
- [160] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- [161] E. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- [162] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, Oxford, **2014**.
- [163] A. V. Neimark, *Langmuir* **1995**, 4183–4184.
- [164] F. Kleitz, F. Bérubé, R. Guillet-Nicolas, C.-M. Yang, M. Thommes, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9344–9355.
- [165] ISO 22412:2017, *Particle Size Analysis — Dynamic Light Scattering (DLS)*, **2017**.
- [166] A. V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1753–1805.
- [167] W. H. Bragg, W. L. Bragg, *X Rays and Crystal Structure*, G. Bell And Sons, Ltd, London, **1915**.
- [168] L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kangt, *Polymer (Guildf)*. **1996**, *37*, 3577–3583.
- [169] Y. Shi, X. Zhan, Z. Luo, Q. Zhang, F. Chen, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2433–2444.
- [170] S. Arrhenius, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4*, 96–116.
- [171] S. Arrhenius, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **1889**, *4U*, 226–248.
- [172] E. Quartarone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2525–2540.

- [173] K. J. Laidler, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 149–192.
- [174] H. Vogel, *Phys. Zeitschrift* **1921**, *22*, 645–646.
- [175] G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1926**, *156*, 245–257.
- [176] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355.
- [177] A. Van Blaaderen, J. Van Geest, A. Vrij, *J. Colloid Interface Sci.* **1992**, *154*, 481–501.
- [178] R. Watanabe, T. Yokoi, E. Kobayashi, Y. Otsuka, A. Shimojima, T. Okubo, T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *360*, 1–7.
- [179] C. J. Rasmussen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, A. V. Neimark, *Langmuir* **2010**, *26*, 10147–10157.
- [180] Quantachrome Instruments, *Autosorb 1 C Version 1.5X Operation Manual*, **2007**.
- [181] Quantachrome Instruments, *QUADRASORB EVO/SI and QuadraWin User Manual Version 6.0*, **2009**.
- [182] A. V. Neimark, *Stud. Surf. Sciece Catal.* **1991**, *62*, 67–74.
- [183] N. V. Reichhardt, R. Guillet-Nicolas, M. Thommes, B. Klösgen, T. Nylander, F. Kleitz, V. Alfredsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5651–5661.
- [184] P. J. Davis, R. Deshpande, D. M. Smith, C. J. Brinker, R. A. Assink, *J. Non. Cryst. Solids* **1994**, *167*, 295–306.
- [185] S. Li, Q. Wan, Z. Qin, Y. Fu, Y. Gu, *Langmuir* **2015**, *31*, 824–832.
- [186] S. Li, Q. Wan, Z. Qin, Y. Fu, Y. Gu, *Langmuir* **2016**, *32*, 9180–9187.
- [187] S. Li, Q. Wan, Z. Qin, Y. Fu, Y. Gu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2019**, *136*, 1895–1904.
- [188] J. Farrando-Pérez, C. López, J. Silvestre-Albero, F. Gallego-Gómez, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 22008–22017.
- [189] S. Pabisch, B. Feichtenschlager, G. Kickelbick, H. Peterlik, *Chem. Phys. Lett.* **2012**, *521*, 91–97.
- [190] A. Labrosse, A. Burneau, *J. Non. Cryst. Solids* **1997**, *221*, 107–124.

- [191] M. Szekeres, J. Tóth, I. Dékány, *Langmuir* **2002**, *18*, 2678–2685.
- [192] A. G. Howard, N. H. Khadry, *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1951–1954.
- [193] F. Balas, M. Rodríguez-Delgado, C. Otero-Arean, F. Conde, E. Matesanz, L. Esquivias, J. Ramírez-Castellanos, J. Gonzalez-Calbet, M. Vallet-Regí, *Solid State Ionics* **2007**, *9*, 351–356.
- [194] L. Peng, W. Qisui, L. Xi, Z. Chaocan, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, *334*, 112–115.
- [195] J. M. Kim, S. M. Chang, S. M. Kong, K. Kim, J. Kim, W.-S. Kim, *Ceram. Int.* **2009**, *35*, 1015–1019.
- [196] S. K. Das, A. J. Bhattacharyya, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 6830–6835.
- [197] A. Jarosik, S. Hore, N. Kaskhedikar, C. Pfaffhuber, J. Maier, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8115–8121.
- [198] G. Rubasinghege, S. Ogden, J. Baltrusaitis, V. H. Grassian, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 11316–11327.
- [199] V. R. Basrur, J. Guo, C. Wang, S. R. Raghavan, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 262–267.
- [200] M. Marini, B. Pourabbas, F. Pilati, P. Fabbri, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *317*, 473–481.
- [201] C. H. Lee, S. H. Park, W. Chung, J. Y. Kim, S. H. Kim, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *384*, 318–322.
- [202] L. Zhuravlev, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *173*, 1–38.
- [203] V. Puddu, C. C. Perry, *Langmuir* **2014**, *30*, 227–233.
- [204] M. C. Capel-Sanchez, L. Barrio, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *277*, 146–153.
- [205] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 624–631.
- [206] R. Marschall, J. Rathouský, M. Wark, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6401–6407.

- [207] T. I. Suratwala, M. L. Hanna, E. L. Miller, P. K. Whitman, I. M. Thomas, P. R. Ehrmann, R. S. Maxwell, A. K. Burnham, *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, *316*, 349–363.
- [208] X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *5647*, 6525–6531.
- [209] Y.-H. Liu, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, *Langmuir* **2004**, 3231–3239.
- [210] W. Y. D. Yong, Z. Zhang, G. Cristobal, W. S. Chin, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *460*, 151–157.
- [211] R. Marschall, I. Bannat, J. Caro, M. Wark, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *99*, 190–196.
- [212] H. Qiu, Q. Jiang, Z. Wei, X. Wang, X. Liu, S. Jiang, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1163*, 63–69.
- [213] Y. Lu, K. Korf, Y. Kambe, Z. Tu, L. a. Archer, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 498–502.
- [214] J. M. Rosenholm, M. Lindén, *J. Control. Release* **2008**, *128*, 157–164.
- [215] H. Okada, Y. Kajiwara, K. Tanaka, Y. Chujo, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *428*, 65–69.
- [216] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *337*, 439–448.
- [217] W. J. Znidarsic, I.-W. Chen, V. P. Shastri, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 1374–1380.
- [218] M. P. Nikolić, K. P. Giannakopoulos, M. Bokorov, V. V. Srdić, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *155*, 8–13.
- [219] T. Jesionowski, F. Ciesielczyk, A. Krysztafkiewicz, *Mater. Chem. Phys.* **2010**, *119*, 65–74.
- [220] F. Meder, T. Daberkow, L. Treccani, M. Wilhelm, M. Schowalter, A. Rosenauer, L. Mädler, K. Rezwan, *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1221–1229.
- [221] K. Sann, Investigation of Composite Electrolytes with Structured Silica Materials for Lithium Ion Batteries, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2016**.
- [222] D. W. McOwen, D. M. Seo, O. Borodin, J. Vatamanu, P. D. Boyle, W. A. Henderson, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 416–426.

- [223] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, "Spectral Database for Organic Compounds," zu finden unter https://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, letzter Zugriff am **17.04.2018**.
- [224] N. P. Lebedeva, L. Boon-Brett, *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*, A821–A830.
- [225] H. Iida, R. Kawaguchi, K. Okumura, *Catal. Commun.* **2018**, *108*, 7–11.
- [226] K. S. Gavritchev, G. A. Sharpataya, A. A. Smagin, E. N. Malyi, V. A. Matyukha, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *73*, 71–83.
- [227] *E. C. S. Transactions, T. E. Society*, **2015**, *64*, 11–16.
- [228] C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, *J. Power Sources* **2011**, *196*, 4801–4805.
- [229] C. L. Campion, W. Li, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A2327–A2334.
- [230] N. Krawczyk, J. Vogel, B. Luerßen, M. Fröba, J. Janek, *Electrochem. commun.* **2014**, *39*, 34–36.
- [231] N. K. Jayakody, C. C. Fraenza, S. G. Greenbaum, D. Ashby, B. S. Dunn, *J. Phys. Chem. B* **2020**, *124*, 6843–6856.
- [232] A. J. Hill, D. R. MacFarlane, J. Li, P. L. Jones, M. Forsyth, *Electrochem. commun.* **1998**, *43*, 1481–1484.
- [233] S. Oprea, *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 2251–2258.
- [234] J. G. Lundin, G. C. Daniels, C. L. Mcgann, J. Stanbro, C. Watters, M. Stockelman, J. H. Wynne, *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600375.
- [235] P. U. Muñoz-González, O. Rivera-Debernardi, B. Mendoza-Novelo, J. A. Claudio-Rizo, J. L. Mata-Mata, I. Delgadillo-Holtfort, R. Carriles, M. Flores-Moreno, G. González-García, J. V. Cauch-Rodríguez, J. Delgado, L. E. Castellano, *Macromol. Biosci.* **2018**, *18*, 1800099.
- [236] M. A. Corcuera, L. Rueda, B. F. Arlas, A. Arbelaiz, C. Marieta, I. Mondragon, A. Eceiza, *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 2175–2184.
- [237] M. Sadeghi, M. Ali, M. Barikani, B. Ghalei, *J. Memb. Sci.* **2010**, *354*, 40–47.

- [238] Y. He, D. Xie, X. Zhang, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 7339–7352.
- [239] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, LTD, Chichester, **2001**.
- [240] S. A. Kim, L. A. Archer, *Macromolecules* **2014**, *47*, 687–694.
- [241] R. Merten, D. Lauerer, G. Braun, M. Dahm, *Die Makromol. Chemie* **1967**, *101*, 337–366.
- [242] J. Sormana, J. C. Meredith, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2186–2195.
- [243] C. Zhang, Z. Ren, Z. Yin, H. Qian, D. Ma, *Polym. Bull.* **2008**, *60*, 97–101.
- [244] I. Yilgör, E. Yilgör, G. L. Wilkes, *Polymer (Guildf)*. **2015**, *58*, A1–A36.
- [245] M. A. Hood, B. Wang, J. M. Sands, J. J. La, F. L. Beyer, C. Y. Li, *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 2191–2198.
- [246] S. M. Cakic, I. S. Ristic, I. Krakovský, D. T. Stojiljkovic, P. Belský, L. Kollová, *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *144*, 31–40.
- [247] Y. He, X. Zhang, J. Runt, *Polymer (Guildf)*. **2014**, *55*, 906–913.
- [248] Y. Saito, S. Nansai, S. Kinoshita, *Polym. J.* **1972**, *3*, 113–121.
- [249] L. Born, H. Hespe, *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263*, 335–341.
- [250] R. M. Briber, E. L. Thomas, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 1915–1932.
- [251] Y. Kou, S. Wang, J. Luo, K. Sun, J. Zhang, Z. Tan, Q. Shi, *J. Chem. Thermodyn.* **2019**, *128*, 259–274.
- [252] W.-D. Li, E.-Y. Ding, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 764–768.
- [253] “NIST Chemistry WebBook,” zu finden unter <https://webbook.nist.gov/chemistry/>, **2018**.
- [254] J. M. Ginés, M. J. Arias, A. M. Rabasco, C. Novák, A. Ruiz-Conde, P. J. Sánchez-Soto, *J. Therm. Anal.* **1996**, *46*, 291–304.
- [255] G. Wypych, *Handbook of Polymers*, ChemTec Publishing, Toronto, **2016**.
-

- [256] S. Sundararajan, A. B. Samui, P. S. Kulkarni, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 18379–18396.
- [257] K. Pielichowski, K. Flejtuch, *Polym. Adv. Technol.* **2003**, *13*, 690–696.
- [258] Y. Li, Q. Ma, C. Huang, G. Liu, *Mater. Sci.* **2013**, *19*, 147–151.
- [259] B. Wunderlich, *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2005**.
- [260] H. Tadokoro, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1967**, *1*, 119–172.
- [261] Y. Takahashi, H. Tadokoro, *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675.
- [262] A. Petzold, Kettendynamik in Der Polymerschmelze Und Kristallisation in Teilkristallinem Polyethylenoxid, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2011**.
- [263] J. P. Arlie, P. Spegt, A. Skoulios, *Die Makromol. Chemie* **1967**, *104*, 212–229.
- [264] C. Slusarczyk, *Radiat. Phys. Chem.* **2011**, *80*, 1078–1083.
- [265] A. Altmeyer, V. Karl, K. Ueberreiter, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 3311–3322.
- [266] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York, San Francisco, London, **1976**.
- [267] B. Wunderlich, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1395–1404.
- [268] M. Forsyth, P. Meakin, D. R. MacFarlane, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 193–201.
- [269] N. Ren, Y. Song, C. Tao, B. Cong, Q. Cheng, Y. Huang, G. Xu, J. Bao, *J. Solid State Electrochem.* **2018**, *22*, 1109–1121.
- [270] Z. Gadjourova, Y. G. Andreev, D. P. Tunstall, P. G. Bruce, *Nature* **2001**, *412*, 520–523.
- [271] F. S. Chuang, W. C. Tsen, Y. C. Shu, *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *84*, 69–77.
- [272] R. L. Lavall, S. Ferrari, C. Tomasi, M. Marzantowicz, E. Quartarone, A. Magistris, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 5761–5767.
- [273] S. Şabani, A. H. Önen, A. Güngör, *J. Coat. Technol. Res.* **2012**, *9*, 703–716.

- [274] Y. M. Lee, J. C. Lee, B. K. Kim, *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*, 1095–1099.
- [275] Z. S. Petrovic, I. Javni, V. Divjakovic, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1998**, *36*, 221–235.
- [276] Y. Cui, M. Tan, A. Zhu, M. Guo, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 2834–2841.
- [277] K. Li, C. Zhou, S. Liu, F. Yao, G. Fu, L. Xu, *React. Funct. Polym.* **2017**, *117*, 81–88.
- [278] P. E. Stallworth, J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, C. D. Scheidler, **1999**, 739–747.
- [279] T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123–132.
- [280] S. M. Queiroz, J. C. Machado, A. O. Porto, G. G. Silva, **2001**, *42*, 3095–3101.
- [281] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707.
- [282] A. Reiche, Der Ladungstransport in Polymeren Gelelektrolyten, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, **2001**.
- [283] J.-C. Soetens, C. Millot, B. Maigret, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1055–1061.
- [284] L. M. Carvalho, P. Guégan, H. Cheradame, A. S. Gomes, *Eur. Polym. J.* **2000**, *36*, 401–409.
- [285] O. Borodin, G. D. Smith, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1620–1629.
- [286] G. A. Eimer, L. B. Pierella, G. A. Monti, O. A. Anunziata, *Catal. Letters* **2002**, *78*, 65–75.
- [287] A. R. Polu, H. W. Rhee, *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *31*, 323–329.
- [288] X.-L. Wang, A. Mei, M. Li, Y.-H. Lin, C.-W. Nan, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 054907.
- [289] M. Meier, J. Ungerer, M. Klinge, H. Nirschl, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *538*, 559–564.
- [290] A. H. Bari, R. B. Jundale, A. A. Kulkarni, *Chem. Eng. J.* **2020**, *398*, 125427.
- [291] G. Ren, H. Su, S. Wang, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *96*, 108–120.
- [292] W. Li, Z. Huo, X. Zhang, H. Zhao, Z. Cui, P. Fu, M. Liu, X. Qiao, W. Fan, X. Pang, *Dye. Pigment.* **2020**, *182*, 108637.

- [293] P. Hao, B. Peng, B. Q. Shan, T. Q. Yang, K. Zhang, *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 1792–1810.
- [294] J. R. H. Manning, C. Brambila, S. V. Patwardhan, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2021**, *6*, 170–196.
- [295] J. Xu, D. Ren, N. Chen, X. Li, Z. Ye, S. Ma, Q. Chen, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, 126845.
- [296] F. Gallego-Gómez, J. Farrando-Pérez, C. López, J. Silvestre-Albero, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 20922–20930.
- [297] X. Chen, B. Put, A. Sagara, K. Gandrud, M. Murata, J. A. Steele, H. Yabe, T. Hantschel, M. Roeffaers, M. Tomiyama, H. Arase, Y. Kaneko, M. Shimada, M. Mees, P. M. Vereecken, *Sci. Adv.* **2020**, *6*, eaav3400.
- [298] M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570–5577.
- [299] M. Marium, M. Hoque, M. S. Miran, M. L. Thomas, I. Kawamura, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Langmuir* **2020**, *36*, 148–158.
- [300] Y. Jin, N. J. H. Kneusels, C. P. Grey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6345–6350.
- [301] G.-J. Park, in *Anal. Methods Des. Pract.*, Springer-Verlag, London, **2007**, pp. 309–391.
- [302] H. Bin Son, M. Shin, W.-J. Song, D.-Y. Han, S. Choi, H. Cha, S. Nam, J. Cho, S. Choi, S. Yoo, S. Park, *Energy Storage Mater.* **2021**, *36*, 355–364.
- [303] M. Litschauer, M.-A. Neouze, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 640–646.
- [304] A. M. Lazarin, Y. Gushikem, S. C. de Castro, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2526–2531.
- [305] Q. Zhang, J. Luo, Y. Wei, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2246–2254.
- [306] G. Liu, M. Hou, J. Song, Z. Zhang, T. Wu, B. Han, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *316*, 90–94.
- [307] S. Brenna, T. Posset, J. Furrer, J. Blümel, *Chem. a Eur. J.* **2006**, *12*, 2880–2888.
- [308] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7601–7610.
- [309] Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, “GESTIS-

Stoffdatenbank," zu finden unter www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank, letzter Zugriff am **30.05.2019**.

[310] abcr, "Online Katalog abcr," zu finden unter www.abcr.de, letzter Zugriff am **30.05.2019**.

[311] Merck KGaA, "Online Katalog Sigma-Aldrich," zu finden unter www.sigmaaldrich.com/germany.html, letzter Zugriff am **30.05.2019**.

[312] Merck KGaA, "Online Katalog Merck," zu finden unter www.merckmillipore.com/DE/de, letzter Zugriff am **30.05.2019**.

12 Anhang

12.1 Infrarot-Spektroskopie

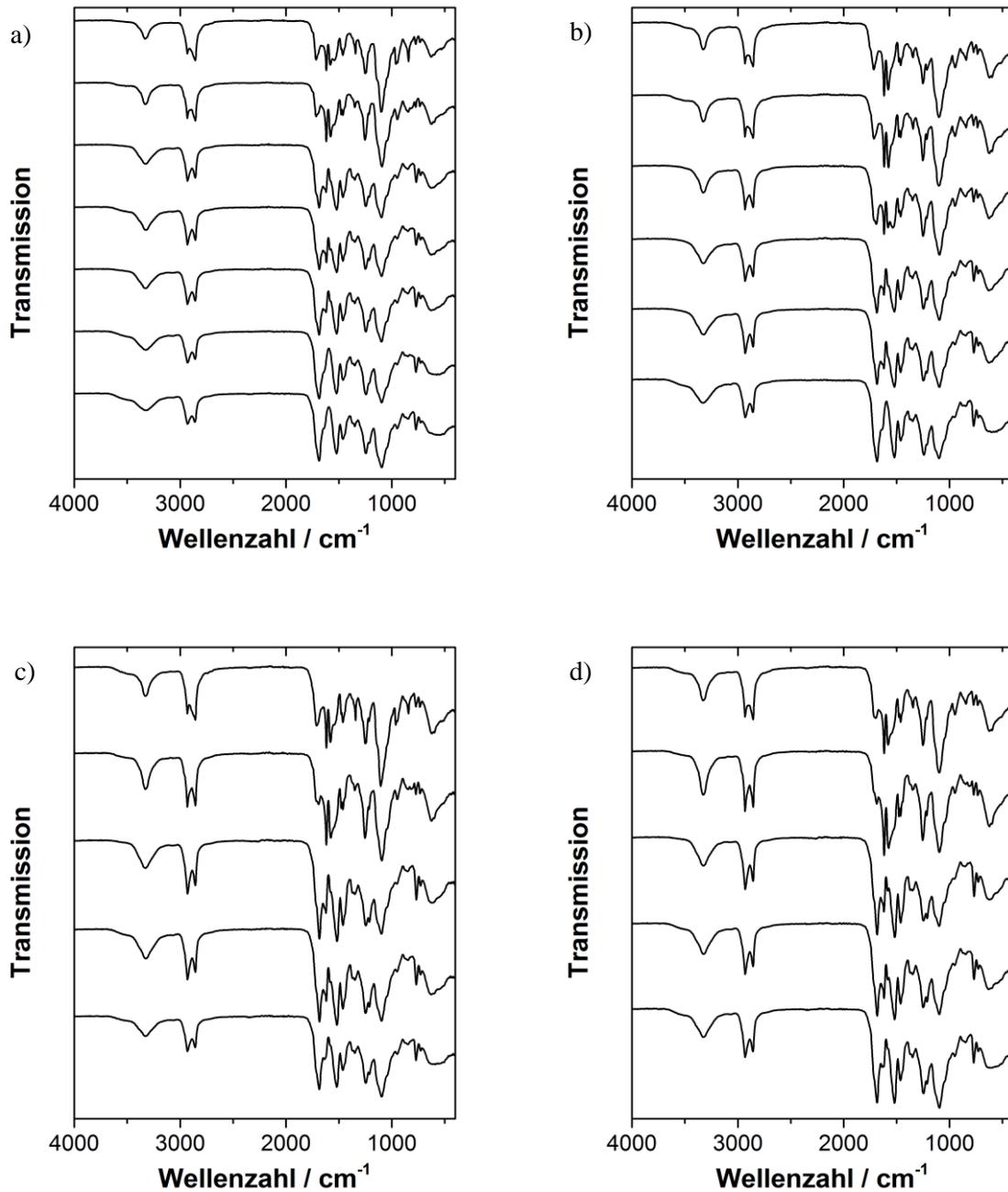


Abb. 145: Infrarot-Spektren der Polyurethanproben. Jeweils von unten nach oben in der Reihenfolge: Ohne lineares PEG, Ethylenglykol, PEG-400, PEG-1000, PEG-2000, PEG-6000 und PEG-10000. Je Grafik ein Isocyanat zu Hydroxylgruppen-Verhältnis: a) 3.3+, b) 3.3, c) 4.3 und d) 4.9.

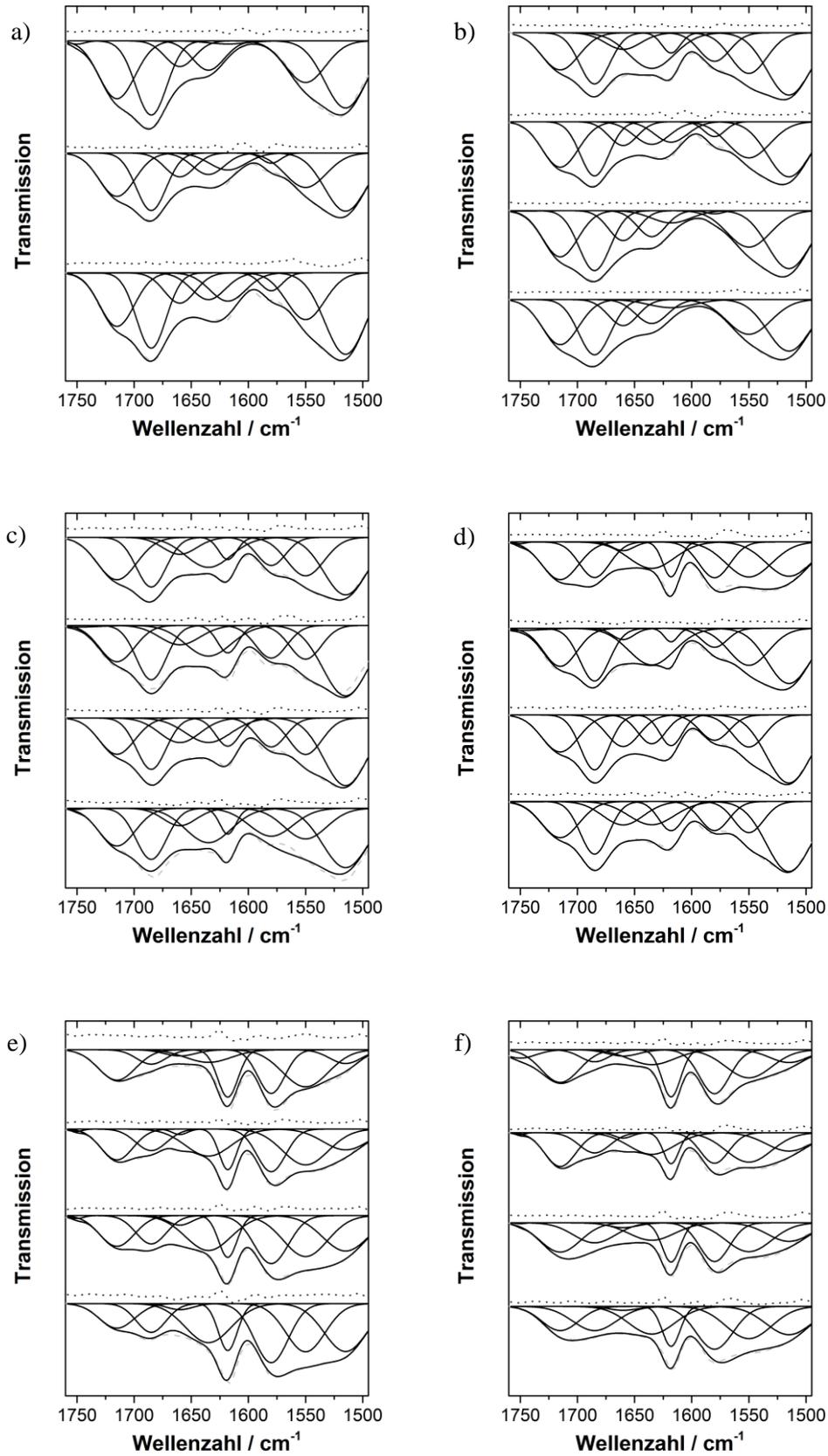


Abb. 146: Infrarotspektren-Fit-Daten für den Wellenzahlbereich 1500-1750 cm. Jeweils von oben nach unten mit zunehmendem Verhältnis: 3.3+, 3.3, 4.3 und 4.9. Je Grafik folgende lineare PEG-Komponente: a) ohne lineares PEG, b) Ethylenglykol (oben), PEG-400 (unten), c) PEG-1000, d) PEG-2000, e) PEG-6000 und f) PEG-10000.

12.2 Röntgenpulverdiffraktometrie

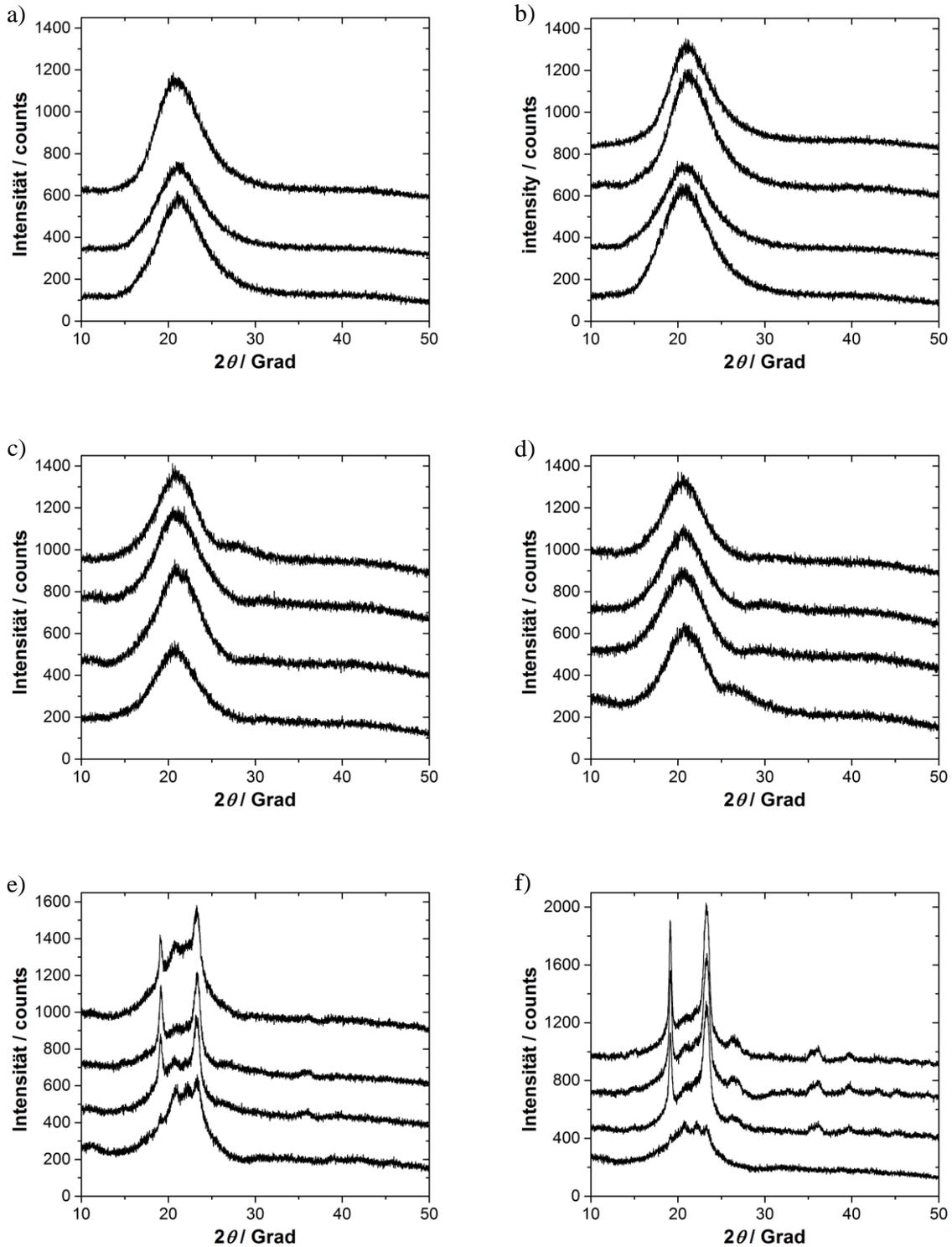


Abb. 147: Röntgenpulverdiffraktogramme der Polyurethanproben jeweils von unten nach oben mit zunehmendem Isocyanat zu Hydroxylgruppen-Verhältnis (3.3+, 3.3, 4.3 und 4.9). Je Grafik folgende lineare PEG-Komponente: a) ohne lineares PEG, b) unten Ethylenglykol, oben PEG-400, c) PEG-1000, d) PEG-2000, e) PEG-6000 und f) PEG-10000.

12.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

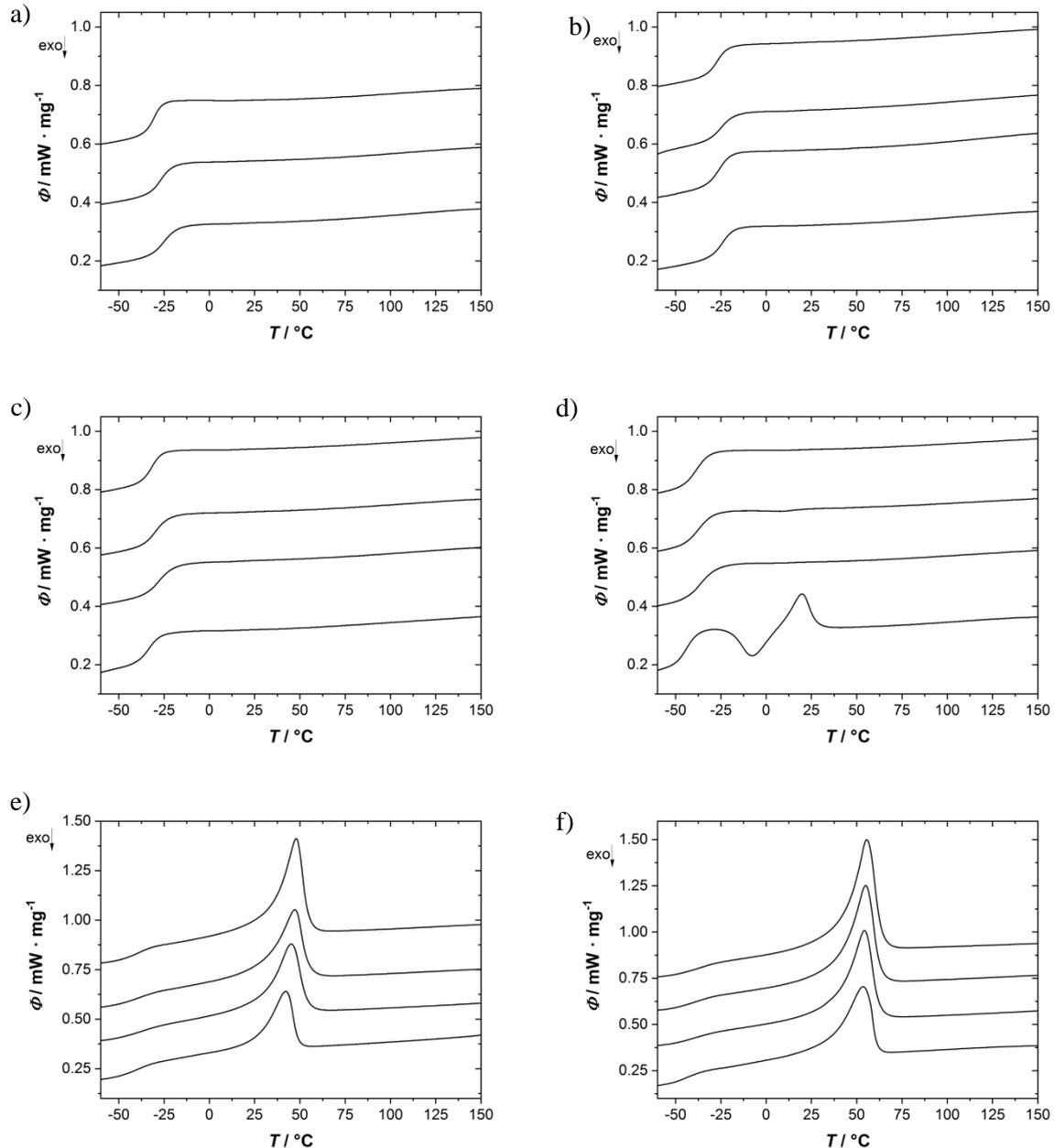


Abb. 148: DSC-Thermogramme der Polyurethanproben jeweils von unten nach oben mit zunehmendem Isocyanat zu Hydroxylgruppen-Verhältnis (3.3+, 3.3, 4.3 und 4.9). Je Grafik folgende lineare PEG-Komponente: a) ohne lineares PEG, b) unten Ethylenglykol, oben PEG-400, c) PEG-1000, d) PEG-2000, e) PEG-6000 und f) PEG-10000.