

---

Zuwendungsempfänger: Westfälische Wilhelms-Universität Münster	Förderkennzeichen: 03SF0390
Vorhabenbezeichnung: LIPOLE - Neue Lithium-Gelpolymerelektrolyte basierend auf neu synthetisierten Homo- und Block-Copolymeren (NWG)	
Laufzeit des Vorhabens: 01.09.2009 bis 31.05.2015	

---

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei der Autorin

Dr. Alexandra Lex-Balducci

Westfälische Wilhelms-Universität  
Institut für Physikalische Chemie  
Corrensstr. 28-30  
48149 Münster  
<http://www.uni-muenster.de/MEET>

## Inhaltsverzeichnis

1. Aufgabenstellung .....	3
2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde .....	5
3. Planung und Ablauf des Vorhabens.....	6
4. Wissenschaftlicher und technischer Stand.....	6
5. Konkrete Darstellung des erzielten Ergebnisses.....	7
5.1. AP-I: Beschaffung der erforderlichen Instrumente .....	7
5.2. AP-II – AP-V .....	7
5.2.1. Statistische Copolymere.....	7
5.2.1.1. Statistisches Copolymer 1: Poly A-co-B .....	7
5.2.1.2. Statistisches Copolymer 2: Poly A-co-C .....	9
5.2.2. Block-Copolymere: Metathese Polymerisation .....	12
5.2.1.3. Gelpolymerelektrolyte basierend auf Diblockcopolymeren: Einfluss der Blockverhältnisse.....	12
5.2.1.4. Gelpolymerelektrolyte basierend auf Diblock-Copolymeren: Einfluss der Länge der EO-Seitenketten .....	14
5.2.3. Block-Copolymere: Kontrolliert radikalische Polymerisation .....	15
5.2.1.5. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) .....	15
5.2.1.6. Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT) .....	16
5.3. Abkürzungsverzeichnis.....	19
6. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses .....	20
7. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen.....	20
8. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses .....	20

## 1. Aufgabenstellung

Der Fortschritt auf dem Gebiet der Batterie Technologie in den letzten Jahren hat dazu beigetragen, das Anwendungsgebiet von elektrochemischen Energiespeichersystemen, wie wiederaufladbare Batterien von der konventionellen tragbaren Elektronik (4C Markt, camera, computer, cellular phone, cordless tools) auf Anwendungen mit höherem Energie- und Leistungsanspruch, wie Hybrid Electric Vehicles (HEVs), Electric Vehicles (EVs) bzw. stationäre Energiespeicher auszuweiten. Sicherheits- und Zuverlässigkeitsaspekte werden bei der Entwicklung der Speichersysteme für diese Anwendungen immer wichtiger. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von festen Elektrolyten eine mögliche Lösung um die Sicherheit und Zuverlässigkeit dieser Systeme auch bei höheren Temperaturen gewährleisten zu können. Jedoch weisen diese Materialien, trotz mehr als 25 Jahre an Forschung, noch immer eine zu geringe ionische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur für den Einsatz in Lithium-Batterien auf. Daher wurden schon viele Versuche unternommen, um eine höhere Ionenmobilität in Festkörpern zu erreichen.

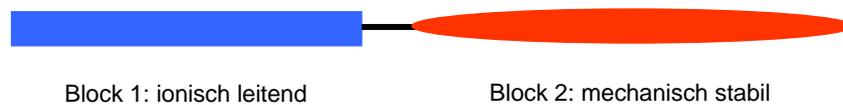
Unter ihnen haben vor allem so genannte Gelpolymerelektrolyte viel Aufmerksamkeit als Quasi-Festelektrolyte mit hoher Ionenleitfähigkeit erhalten. Diese Gele bestehen aus Polymermatrices, welche mit organischen (oder wässrigen) Elektrolytlösungen gequollen werden. Durch die Verwendung dieser flexiblen Elektrolytfilme wird auch die Flexibilität des Zelldesign von Lithium-Batterien erhöht. Jedoch weisen die zurzeit verwendeten Gelpolymerelektrolyte zwei große Probleme in Bezug auf die Polymer-Lösungsmittelwechselwirkung auf: Stark wechselwirkende Polymere, wie PEO formen sehr stabile Gele, jedoch besitzen diese eine schlechte mechanische Stabilität. Daher werden in manchen Gelpolymerensystemen die Polymere chemisch oder physikalisch quervernetzt, um eine Netzwerkstruktur der Matrix zu erhalten, wodurch die mechanische Stabilität erhöht wird. Auf der anderen Seite zeichnen sich schwach wechselwirkende Polymere, wie PVdF oder PAN durch eine hervorragende mechanische Eigenschaften aus, jedoch führen sie zur Ausbildung eines schwammähnlichen, instabilen Gels welches erheblichen Verlust an Lösungsmittel durch Verdampfung oder „Ausschwitzen“ aufweist. Diese Eigenschaft erhöht zwar die Kompatibilität der Elektrolyte mit den festen Elektroden im Vergleich zu den Festelektrolyten, birgt jedoch durch den Anteil an Flüssigkeit im Elektrolyt nach wie vor ein Sicherheitsrisiko.

Um eine hohe Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitig guter mechanischer Stabilität zu gewährleisten, hatte das Projekt LIPOLE die Entwicklung neuer Gelpolymere basierend auf neu synthetisierten Homo- und Block-Copolymeren zum Ziel. Die Entwicklung der neuen Gelpolymerelektrolyte sollte durch zwei Konzepte realisiert werden.

Das erste Konzept beruhte auf der Verwendung von neu synthetisierten bzw. präparierten Homo-Polymerensystemen welche mit Elektrolyt gequollen wurden. Die mechanische Stabilität sollte durch thermische bzw. UV-induzierte Quervernetzung erreicht werden.

Das zweite Konzept beinhaltete die Synthese von neuartigen maßgeschneiderten Diblock-Copolymeren unter Verwendung von lebenden Polymerisationsmethoden (z. B.: Ring Öffnende Metathese Polymerisation (ROMP), Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP), Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs Polymerisation (RAFT)), in welchen ein Block die Leitfähigkeit innerhalb des Elektrolyten gewährleisten sollte während der zweite Block für

die mechanische Stabilität verantwortlich war. In Abbildung 1 ist die schematische Darstellung eines Diblock-Copolymers gezeigt.



**Abbildung 1. Schematische Darstellung eines Diblock-Copolymers**

Unter Beachtung des Standes der Technik wurden folgende wissenschaftliche Vorgaben für dieses Projekt festgelegt:

- Identifizierung neuer Gelpolymer-elektrolytsysteme basierend auf neu synthetisierten bzw. präparierten Homo-Polymeren, welche mit Flüssigelektrolyten gequollen und anschließend thermisch bzw. UV-induziert quervernetzt werden.
- Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymer-elektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit sollte in einem Temperaturfenster von  $-40^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$  gemessen werden.
- Untersuchung von viel versprechenden Gelpolymer-elektrolytsystemen in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.
- Synthese neuer maßgeschneiderter Diblock-Copolymere mit lebenden Polymerisationsmethoden und anschließender Herstellung von Gelpolymer-elektrolyten mit konventionellen und auch neuen flüssigen Elektrolyten.
- Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymer-elektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit sollte in einem Temperaturfenster von  $-40^{\circ}\text{C}$  -  $+60^{\circ}\text{C}$  gemessen werden.
- Untersuchung der besten Gelpolymer-elektrolytsysteme in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.

Mit den Zielen:

- Angewandte Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Polymerchemie durchzuführen, um neue Systeme für die Anwendung als Gelpolymer-elektrolyte in Hochenergie- und Hochleistungs-Lithium-Batterien zu identifizieren, welche eine hohe Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Erhaltung der mechanischen Stabilität aufweisen.
- Gelpolymer-elektrolyte mit einer Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  oder darüber bei Raumtemperatur und einem elektrochemischen Stabilitätsfenster von  $> 5\text{V}$  herzustellen.
- Die mechanische Stabilität von Gelpolymer-elektrolyte durch die Quervernetzung von Homo-Polymeren bzw. durch die Verwendung von maßgeschneiderten Diblock-Copolymeren zu erhöhen.

- Das Auslaufen der flüssigen Komponenten der Gelpolymerelektrolyten durch die Ausbildung eines interpenetrierenden Netzwerks zu verhindern.
- Die Sicherheit von wiederaufladbaren Lithium-Batterien durch Ersatz von flüssigen Elektrolyten durch Gelpolymerelektrolyte zu erhöhen.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Bei dem Projekt handelte es sich um eine Nachwuchsgruppe unter der Leitung von Frau Dr. Alexandra Lex-Balducci. Frau Dr. Lex-Balducci hat sich im Rahmen ihrer Diplom- und Doktorarbeit am Institut für Chemische Technologie Organischer Stoffe an der TU Graz mit der Synthese von neuartigen funktionalisierten Copolymeren mittels lebenden Polymerisationsmethoden (Ring Öffnender Metathese Polymerisation (ROMP)) beschäftigt. Während ihrer Zeit als Postdoktorandin am Institut für Physikalische Chemie der Westfälischen Wilhelms Universität Münster in der Arbeitsgruppe von Prof. Winter hat sie auf dem Gebiet der Lithium-Batterien mit dem Schwerpunkt Elektrolytsysteme gearbeitet. Die Kombination von Kompetenzen sowohl in der Polymerchemie wie auch in der Lithium-Technologie eignete sich in besonderer Weise für die Forschung auf dem Gebiet von Polymerelektrolyten für die Anwendung in Hochleistung- und Hochenergie-Lithium-Batterien.

Die Nachwuchsgruppe wurde mit den vorhandenen Kompetenzen vernetzt und in die Struktur des Fachbereichs Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster integriert (Abbildung 2). Darüber hinaus konnte auch die Infrastruktur des MEET-Institutes genutzt werden.

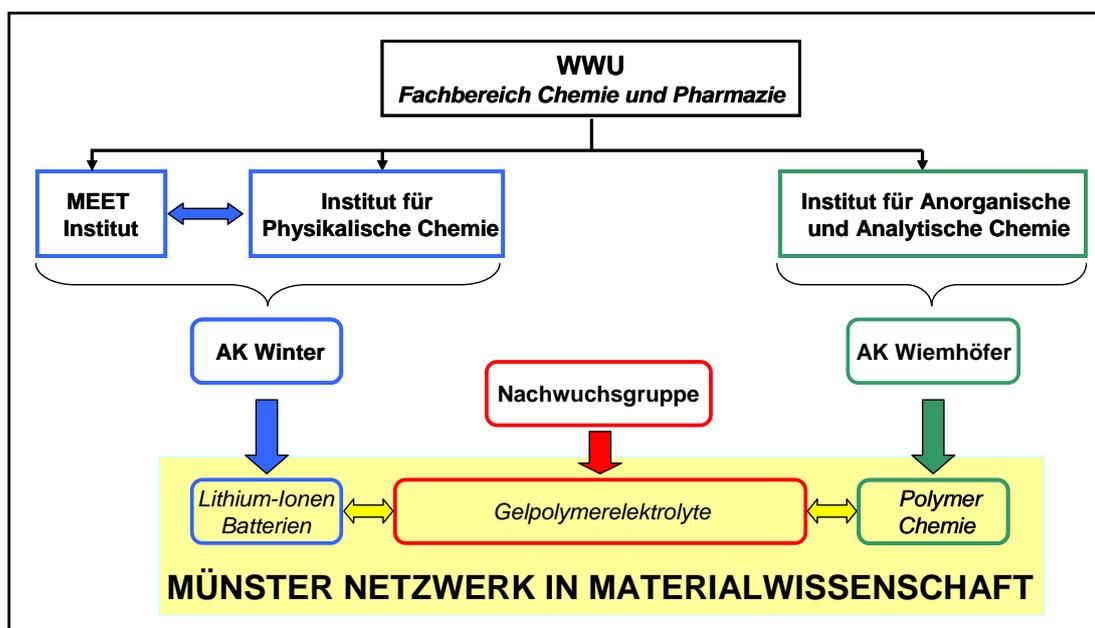


Abbildung 2. Wissenschaftliche Einbindung der Nachwuchsgruppe

Die Nachwuchsgruppe hat eigenständige Forschungsarbeiten in Zusammenarbeit mit dem AK Winter (Institut für Physikalische Chemie) und dem AK Wiemhöfer (Institut für Anorganische und Analytische Chemie) durchgeführt.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Projekt LIPOLE beinhaltete 5 Arbeitspakete. AP-I, die Beschaffung und Inbetriebnahme der Instrumente, startete mit Projektstart. In AP-II, welches nach 4 Monaten begann wurden neuen Monomer und Polymermaterialien entwickelt, aus welchen in AP-III Gelpolymerelektrolyte hergestellt wurden. Dieses Arbeitspaket startete nach 18 Monaten. In AP-IV, dessen Beginn nach 27 Monaten angesetzt war, wurden die Gelpolymerelektrolyte in Halb- und Vollzellen getestet. Das letzte Arbeitspaket, AP-V, beschäftigte sich mit der Aufskalierung der aussichtreichsten Polymere und begann nach 36 Monaten. Da eine kontinuierliche Abstimmung zwischen den Arbeitspaketen 2 bis 5 (AP-II bis AP-V) nötig war, liefen diese Arbeitspakete bis zum Ende des Projektes.

### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Lithium-Ionen Batterien sind aufgrund ihrer hohen Zellspannung und ihrer hohen spezifischen Energie das Speichermedium der Wahl im Bereich der tragbaren Geräte, wie Handys, Camcorder oder Laptops. [1-2] Darüber hinaus werden sie auch als eines der vielversprechendsten Energiespeichersysteme für großformatige Anwendungen gehandelt. In kommerziellen Lithium-Ionen Batterien werden meist Flüssigelektrolyte eingesetzt, welche aus einem Lithiumsalz, z. B.:  $\text{LiPF}_6$ , gelöst in einem Gemisch aus organischen Lösungsmittel (zyklische und lineare Carbonate) bestehen. [3-4]. Trotz der positiven Eigenschaften, wie hohe Leitfähigkeit und der Anwendbarkeit in einem weiten Temperaturbereich stellen Sicherheitsrisiken, die aufgrund der Kombination von Flüssigelektrolyten mit Hochvolt-Elektrodenmaterialien entstehen, jedoch nach wie vor ein wesentliches Hindernis bei der Kommerzialisierung dieser Systeme dar. Um die Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien zu erhöhen wurden als Alternative Festpolymerelektrolyte, bestehend aus einem Lithiumsalz welches in einem Polymer gelöst ist untersucht. Durch die Verwendung von Festpolymerelektrolyten können zwar die Sicherheitsrisiken minimiert werden, jedoch geht dies einher mit einer erheblich verringerten Leitfähigkeit. [5] Die positiven Eigenschaften von Flüssigelektrolyten und Festpolymerelektrolyten werden in Gelpolymerelektrolyten, in denen der Flüssigelektrolyt in einer Polymermatrix immobilisiert ist, kombiniert. [6-7] Dadurch wird das Risiko, dass der Elektrolyt ausläuft, verhindert. Gleichzeitig können hohe Raumtemperatur-Leitfähigkeiten im Bereich von einigen  $\text{mS cm}^{-1}$  erreicht werden. Bei ausreichender mechanischer Stabilität können diese Elektrolyte zusätzlich die Funktion des Separators übernehmen, was das Potenzial einer erheblichen Kostenreduzierung birgt.

[1] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, *Energ. Environ. Sci.* 4 (2011) 3287-3295.

[2] M. Winter, J.O. Besenhard, *Chem. unserer Zeit* 33 (1999) 320-332.

[3] J.W. Fergus, *J. Power Sources* 195 (2010) 939-954.

[4] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2003) 4308-4417.

[5] P. Kritzer, *J. Power Sources* 161 (2006) 1335-1340.

[6] Song, J. Y.; Wang, Y. Y.; Wan, C. C. *J. Power Sources* (1999) 183-197.

[7] J.R. Nair et al. *J. Power Sources* 178 (2008) 751-757.

## 5. Konkrete Darstellung des erzielten Ergebnisses

Auf den folgenden Seiten werden die Aktivitäten in allen Arbeitspaketen von Beginn des Projekts am 01.09.2009 bis zum Projektende am 31.05.2015 zusammengefasst. Die Ergebnisse des AP-I werden extra erläutert. Aufgrund der engen Vernetzung der Arbeitspakete AP-II Synthese neuer Polymersysteme, AP-III Herstellung von Gelpolymerelektrolyten, AP-IV Testen der Gelpolymerelektrolyte in Zellsystemen und AP-V Aufskalieren der Polymersynthese, welche den Großteil der durchgeführten Arbeiten ausmachen, werden die Ergebnisse dieser Arbeitspakete gemeinsam beschrieben.

### 5.1. AP-I: Beschaffung der erforderlichen Instrumente

Die innerhalb des Projektes beantragten Geräte wurden bestellt, geliefert und in Betrieb genommen.

Parallel zur Bestellung, Aufstellung und Inbetriebnahme der Geräte wurden das Syntheselabor für die Monomer- und Polymersynthese aufgebaut.

Ende Oktober 2009 wurde der Trockenraum des AK Winter fertiggestellt. Da die Herstellung der Gelpolymerelektrolyte größtenteils im Trockenraum durchgeführt wird, wurde dieser mit den dafür benötigten Instrumenten und Gegenständen ausgestattet.

### 5.2. AP-II – AP-V

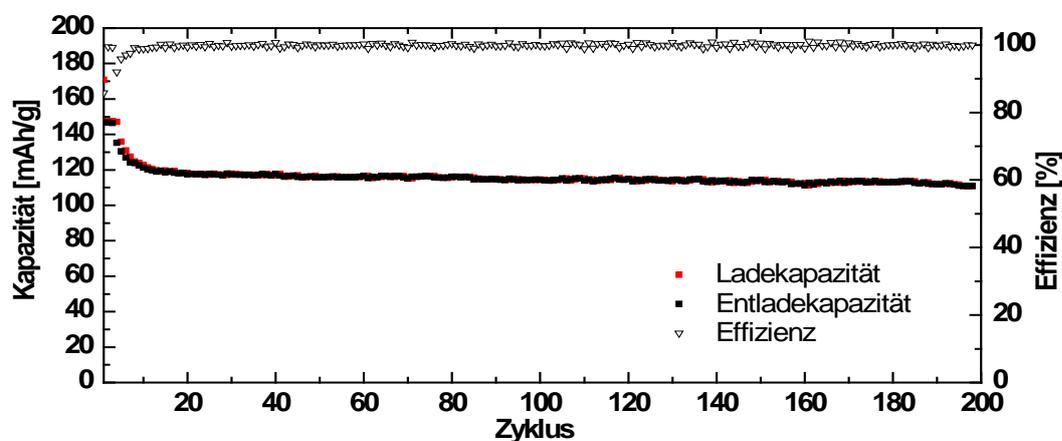
Bei der Herstellung von neuen Lithium-Gelpolymerelektrolyten wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen wurden **statistischen Copolymere** aus kommerziell erhältlichen Monomeren synthetisiert, aus welchen anschließend, durch Quellen mit Flüssigelektrolyt, Gelpolymerelektrolyte hergestellt und charakterisiert wurden. Der zweite Ansatz bestand darin neue Monomere mit unterschiedlichen Seitenketten zu synthetisieren, welche durch lebende Polymerisation zu wohldefinierten **Block-Copolymeren** polymerisiert werden können. Aus diesen Monomeren wurden anschließend Block-Copolymere mit unterschiedlichen Kettenlängen, Blockverhältnissen sowie Zusammensetzungen hergestellte und durch Quellen mit Flüssigelektrolyt zu Gelpolymerelektrolyten umgesetzt.

#### 5.2.1. Statistische Copolymere

##### 5.2.1.1. Statistisches Copolymer 1: Poly A-co-B



Des Weiteren wurden die Gelpolymerelektrolyte in  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  (NCM)/Graphit Vollzellen mit Industrieelektroden getestet (Abbildung 5).



**Abbildung 5. Konstantstromzyklisierung einer NCM/Graphit Vollzelle mit Gelpolymerelektrolyt.**

Zur Bildung der SEI (Solid Electrolyte Interphase) wurde die untersuchte Zelle zunächst dreimal bei einer C-Rate von C/5 (Laden und Entladen jeweils in 5 Stunden) zyklisiert. Für die anschließenden Zyklen wurde die C-Rate auf C/2 erhöht (Laden und Entladen jeweils 2 Stunden). Dabei war zunächst eine leichte Abnahme der Kapazität zu beobachten. Nach ca. 10 Zyklen erreichte die Zelle eine Kapazität von  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ , welche bis zum Abschluss von 200 Zyklen konstant blieb. Dies untermauert die Verwendbarkeit der untersuchten Gelelektrolyte in Lithium-Ionen Batterien.

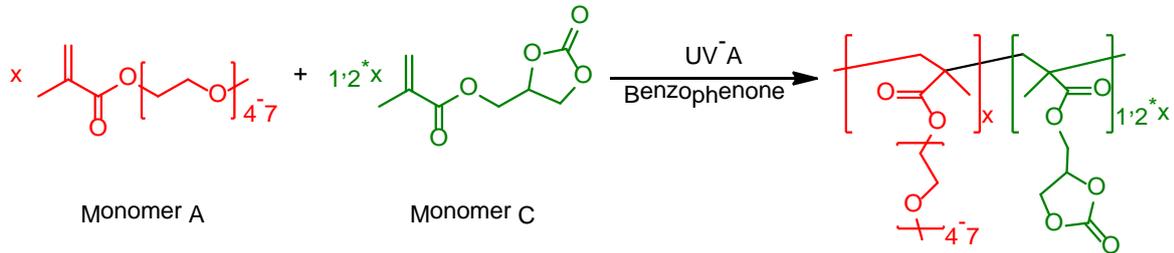
Zur Realisierung von Lithium-Ionen Batterien mit hohen Leistungsdichten ist eine hohe Lithiummobilität notwendig. Im Elektrolyten wird diese maßgeblich durch die Solvatisierung der Lithium-Ionen beeinflusst. In dem untersuchten Gelpolymerelektrolyten können sowohl die Lösungsmittel (EC und DMC), als auch die Polymermatrix (insbesondere die EO-Seitenketten) das Lithiumsalz solvatisieren. Daher wurden die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit den Lithium-Ionen mittels Raman-Spektroskopie nachgewiesen und ihr Einfluss auf die Lithiummobilität mittels Feldgradienten-NMR (pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance, PFG-NMR) Spektroskopie untersucht.

Die Wechselwirkungen zwischen dem Lithiumsalz und der einzelnen Komponenten des Gelpolymerelektrolyts wurde auch in einer Kooperation mit einer Arbeitsgruppe an der Universität Augsburg mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Eine Publikation dazu wurde bei ChemPhysChem veröffentlicht.

#### 5.2.1.2. Statistisches Copolymer 2: Poly A-co-C

Für die Herstellung von statistischen Copolymeren wurde desweiteren ein neues Methacrylatmonomer (Monomer C) mit einer cyclischen Carbonateinheit in der Seitenkette synthetisiert. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zwischen der cyclischen Carbonateinheit in der Seitenkette und EC bzw. DMC, welche als Lösungsmittel im Flüssigelektrolyt eingesetzt werden, wird eine verstärkte Wechselwirkung zwischen der Polymermatrix und dem Flüssigelektrolyten erwartet. Durch UV-induzierte radikalische Polymerisation wurden

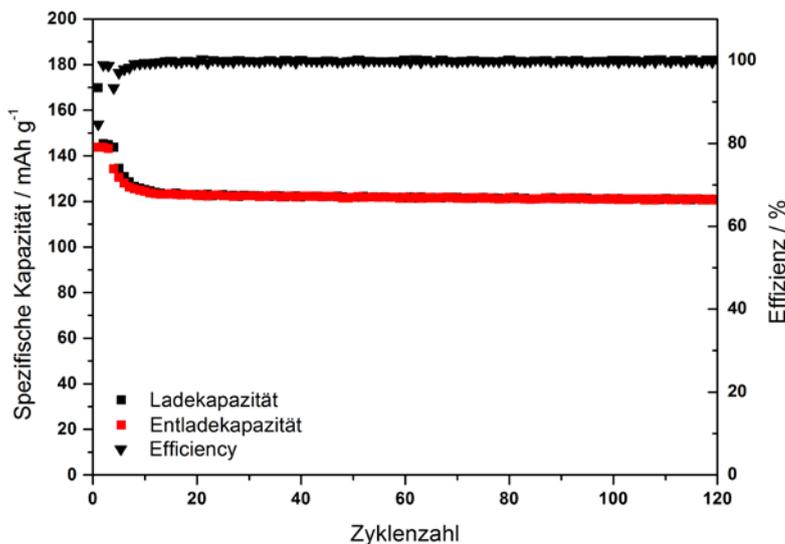
statistische Copolymere aus dem kommerziell erhältlichen Monomer A und dem neu synthetisierten Monomer C hergestellt. Die Reaktionsformel ist in Abbildung 6 dargestellt.



**Abbildung 6. Herstellung von statistischen Copolymeren aus Monomer A und Monomer C durch UV-induzierte radikalische Polymerisation.**

Es wurden mechanisch stabile, flexible Polymerfilme mit einer Schichtdicke von 300  $\mu\text{m}$  erhalten. Durch Quellen mit Flüssigelektrolyt (1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC 1:1) wurden Gelpolymerelektrolyte hergestellt. Aufgrund der bereits oben erwähnten strukturellen Ähnlichkeit zwischen den Seitenketten der Polymermatrix und der Lösungsmittelmoleküle des Flüssigelektrolyts konnten deutlich verbesserte Quelleigenschaften erzielt werden. Die Elektrolytaufnahmefähigkeit des Polymers konnte von 400% des eigenen Gewichts auf 600% gesteigert werden. Dies resultiert in einer verbesserten Leitfähigkeit von  $3 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  (Statistisches Copolymer 1: Poly A-co-B) bei Raumtemperatur.

Der Gelpolymerelektrolyt wurde anschließend in NMC/Graphit Vollzellen mit Industrieelektroden getestet (Abbildung 7).



**Abbildung 7. Konstantstromzyklisierung einer NMC/Graphit Vollzelle.**

Zur Bildung der SEI wurde die Zelle zunächst dreimal bei einer C-Rate von C/5 (Laden und Entladen jeweils in 5 Stunden) zyklisiert. Für die anschließenden Zyklen wurde die C-Rate auf

C/2 erhöht (Laden und Entladen jeweils 2 Stunden). Dabei war zunächst eine leichte Abnahme der Kapazität zu beobachten. Nach ca. 10 Zyklen erreichte die Zelle eine Kapazität von  $120 \text{ mAh g}^{-1}$ , welche bis zum Abschluss von 120 Zyklen konstant blieb. Dies zeigt die Verwendbarkeit des Gelpolymerelektrolyts in Lithium-Ionen Batterien.

Auch dieser Gelpolymerelektrolyt wurde mittels NMR- und Raman-Messungen hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen den Lithium-Ionen und den anderen Komponenten des Gelpolymerelektrolyts untersucht. Darüber hinaus wurde auch der Einfluss dieser Wechselwirkungen auf die Lithium-Ionenmobilität mit Hilfe von PFG-NMR-Messungen ermittelt.

Mittels  $^{13}\text{C}$  NMR Messungen konnte gezeigt werden, dass sowohl im Flüssigelektrolyten wie auch im Gelpolymerelektrolyt beide Lösungsmittel, EC und DMC, in die Koordination der Lithium-Ionen involviert sind. Jedoch ergaben diese Messungen auch, dass die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittel und den Lithium-Ionen im Gelpolymerelektrolyt geringer sind als im Flüssigelektrolyten. Neben den Lösungsmitteln des Flüssigelektrolyten kann auch die Polymermatrix des Gelpolymerelektrolyts an der Lithium-solvatisierung beteiligt sein. Um die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen zu verifizieren wurden Raman-Messungen durchgeführt. Diese zeigten, dass im Flüssigelektrolyt ein Großteil der Lithium-Ionen von EC und ein geringerer Anteil von DMC komplexiert ist. Auch im Gelpolymerelektrolyt sind beide Lösungsmittel an der Lithium-Ionenkoordination beteiligt, jedoch in einem geringeren Ausmaß als im Flüssigelektrolyt. Daher weisen auch die Raman-Ergebnisse darauf hin, dass im Gelpolymerelektrolyt auch die Polymermatrix mit den Lithium-Ionen interagiert. Mittels Raman-Untersuchungen konnte ein direkter Beweis erbracht werden, dass die EO-Seitenketten des Polymers mit den Lithium-Ionen wechselwirken. Jedoch konnten keine weiteren Hinweise auf eine Interaktion der anderen funktionellen Gruppen der Polymermatrix, weder der cyclischen Carbonatfunktion noch der Esterfunktionalität, gefunden werden.

Um die Auswirkungen der Interaktionen zwischen den Lithium-Ionen und den weiteren Komponenten des Gelpolymerelektrolyts auf die Lithiummobilität zu untersuchen wurden PFG-NMR-Messungen durchgeführt. Neben den Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen wurden auch jene der Lösungsmittel und der Anionen sowohl im Flüssigelektrolyten als auch im Gelpolymerelektrolyt gemessen. In Tabelle 1 sind die gesammelten Ergebnisse dargestellt.

**Tabelle 1. Selbstdiffusionskoeffizienten ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) der Lösungsmittel ( $D_{\text{H}^+}$ ), der Lithium-Ionen ( $D_{\text{Li}^+}$ ) und der Anionen ( $D_{\text{F}^-}$ ) sowie die Lithium-Ionentransportzahl ( $\tau^+$ ).**

	$D_{\text{H}^+}$		$D_{\text{Li}^+}$	$D_{\text{F}^-}$	$\tau^+$
1M $\text{LiPF}_6$ in EC:DMC 1:1	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	$2.2 \cdot 10^{-10}$	$2.9 \cdot 10^{-10}$	0.43
GPE	$2.1 \cdot 10^{-11}$	$2.9 \cdot 10^{-11}$	$4.2 \cdot 10^{-11}$	$4.3 \cdot 10^{-11}$	0.49
Quotient	53%	60%	19%	15%	

Wie erwartet zeigen alle Komponenten im Gelpolymerelektrolyt geringere Selbstdiffusionskoeffizienten als im Flüssigelektrolyten, was auf die gehinderte Bewegung im Polymernetzwerk zurückgeführt werden kann. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittel im Gelpolymerelektrolyt sind ca. um die Hälfte niedriger als jene im Flüssigelektrolyt. Die Werte der Lithium-Ionen- bzw. Anionen-Selbstdiffusionskoeffizienten im Gelpolymerelektrolyt sind hingegen auf 19% bzw. 15% der Werte im Flüssigelektrolyt reduziert. Dies weist darauf hin, dass die Ionen stärker mit der Polymermatrix interagieren als die Lösungsmittel.

Die  $\text{Li}^+$ -Transportzahlen wurden mit Hilfe der Formel

$$\frac{D_{\text{Li}^+}}{D_{\text{Li}^+} + D_{\text{PF}_6^-}}$$

berechnet, wobei  $D_{\text{Li}^+}$  der Diffusionskoeffizient der Li-Kationen und  $D_{\text{PF}_6^-}$  jener der  $\text{PF}_6^-$ -Anionen ist. Die  $\text{Li}^+$ -Transportzahl ist im Gelpolymerelektrolyt im Vergleich zum Flüssigelektrolyt leicht erhöht, d. h. im Gelpolymerelektrolyt tragen die Lithium-Ionen in einem größerem Ausmaß zur Leitfähigkeit bei als im Flüssigelektrolyten.

Aus den oben dargestellten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die cyclische Carbonatfunktion in der Polymermatrix zwei positive Eigenschaften miteinander kombiniert. Auf der einen Seite wird durch das Vorhandensein dieser funktionellen Gruppe in der Polymermatrix die Flüssigelektrolytaufnahmefähigkeit des Polymers verbessert, wodurch auch eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden kann. Auf der anderen Seite ist die cyclische Carbonatfunktion nicht in die Lithium-Ionenkoordination involviert, wodurch eine hohe Lithium-Ionenmobilität und v. a. eine hohe Lithium-Ionentransportzahl erhalten werden.

## 5.2.2. Block-Copolymere: Metathese Polymerisation

### 5.2.1.3. Gelpolymerelektrolyte basierend auf Diblockcopolymeren: Einfluss der Blockverhältnisse

Es wurden verschiedene Monomere, welche einen polymerisierbaren Norbornenring enthalten, hergestellt: drei Monomere mit EO-Seitenketten sowie ein Monomer mit sperrigen Seitenketten.

Die EO-Einheiten sollten mit dem Flüssigelektrolyt wechselwirken und dadurch ein stabiles Gel bilden, um das Auslaufen des Flüssigelektrolyten zu verhindern. Um eine ausreichende mechanische Stabilität des Gelpolymerelektrolyten zu gewährleisten, sollte der zweite Block des Block-Copolymers aus dem Monomer mit sperrigen Seitenketten aufgebaut werden. Die mechanische Stabilität der resultierenden Gelpolymerelektrolyte ist wie bereits erwähnt wichtig, damit man den Gelpolymerelektrolyten auch gleichzeitig als Separator einsetzen kann.

Die Monomere wurden zuerst im kleinen Maßstab von < 1 g synthetisiert und charakterisiert und nach Optimierung der Synthese in einem Maßstab von bis zu 10 g hergestellt. Dabei wurden drei der vier Monomere in einer einfachen einstufigen Synthese mit sehr hohen Ausbeuten von 90%, 88% bzw. 80% erhalten. Das vierte Monomer wurde in einer dreistufigen Synthese mit 40% Ausbeute hergestellt. Die Reinheit der erhaltenen Monomere wurde mittels NMR, Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Massenspektrometrie (MS) und Elementaranalyse überprüft.

Zwei in ihrer Polarität stark unterschiedliche Monomere wurden ausgewählt und in 10 g Ansätzen mit hohen Ausbeuten (85 % bzw. 90 %) synthetisiert. Zur Charakterisierung und Überprüfung der Reinheit der Monomere, wurden NMR und MS benutzt.

Um funktionale Gelpolymerelektrolyte mit hoher mechanischer Stabilität zu erhalten, die somit auch als Separator fungieren können, bedurfte es einer Abstimmung der beiden Polymerblocklängen.

Verschiedene Diblock-Copolymere aus den beiden Monomeren wurden unter Verwendung eines Grubbs Initiators mittels gestaffelter Ring Öffnender Metathese Polymerisation (ROMP) hergestellt. Durch den Einsatz dieser kontrollierten („lebenden“) Polymerisationstechnik konnten definierte Blockarchitekturen erhalten werden.

Durch Variation des Monomerverhältnisses wurden 16 unterschiedliche Diblock-Copolymere mit Polymerblöcken mit einer definierten Anzahl an Wiederholungseinheiten realisiert. Aus diesen Polymeren wurden 3 Polymere ausgewählt, welche a) einen möglichst hohen Anteil an Monomeren mit EO-Einheiten aufwiesen, um eine hohe Leitfähigkeit zu gewährleisten und b) eine gute mechanische Stabilität hatten, um auch als Separator verwendet werden zu können.

Die getrockneten Polymeren wurden mittels einer Heißpresse zu Filmen verarbeitet. Die Polymerfilme wurden thermisch und, nach Quellen mit Flüssigelektrolyt elektrochemisch charakterisiert.

Die thermischen Eigenschaften wurden mittels TGA und DSC untersucht. Die erhaltenen TGA-Daten zeigten eine hohe thermische Stabilität der Diblock-Copolymere mit einem Massenverlust von weniger als 2% bis zu einer Temperatur von 345 °C

Desweiteren wurden DSC-Untersuchungen durchgeführt. Zuerst wurden die beiden Homopolymere vermessen, um die  $T_g$ s der Homopolymere zu bestimmen. Danach wurden die Diblock-Copolymere mittels DSC untersucht. In den DSC-Kurven der Diblock-Copolymere sind zwei  $T_g$ s erkennbar. Dies weist auf eine Mikrophasenseparation der Block-Copolymere hin.

Durch Quellen der Polymerfilme mit Flüssigelektrolyt wurden Gelpolymerelektrolyte erhalten. Die produzierten Gelpolymerelektrolyte wurden hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 55 °C untersucht. Die Resultate zeigten, dass die Leitfähigkeit der Gelpolymerelektrolyte mit dem Anteil an EO-enthaltenen Monomer im Matrixpolymer stieg.

Insgesamt war die Leitfähigkeit der Block-Copolymer-basierten Gelpolymerelektrolyte höher als jene der Gelpolymerelektrolyte mit dem statistischen Copolymer Poly A-co-B als Matrix, welches die gleichen Seitenketten enthielt. Die neuen Elektrolytsysteme zeigten eine mit jener des reinen Flüssigelektrolyten vergleichbare elektrochemische Stabilität.

Desweiteren wurden die Gelpolymerelektrolyte hinsichtlich ihres Verhaltens in Graphit/Lithium und  $\text{LiFePO}_4$ /Lithium Halbzellen mittels Konstantstromzyklisierung bei 1C untersucht. Die

Graphitzellen zeigten zunächst eine geringe Abnahme der Kapazität, welche sich jedoch innerhalb der ersten 40 Zyklen stabilisierte. Die  $\text{LiFePO}_4$  Halbzellen zeigten ein gutes Zyklierverhalten über 50 Zyklen.

#### **5.2.1.4. Gelpolymerelektrolyte basierend auf Diblock-Copolymeren: Einfluss der Länge der EO-Seitenketten**

Desweiteren wurde der Einfluss der Länge der EO-Seitenketten auf die Lithium-Ionensolvatisierung bzw. –mobilität in den erhaltenen Gelpolymerelektrolyten untersucht. Dazu wurden neue Norbornenmonomere mit unterschiedlich langen EO-Seitenketten synthetisiert. Aus diesen Monomeren wurden anschließend Diblock-Copolymermatrizen mit gleichen Blocklängenverhältnis jedoch unterschiedlich langen EO-Seitenketten hergestellt.

Die Polydispersitätsindices (PDI) der erhaltenen Polymere wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) ermittelt. Alle Polymere zeigen eine sehr enge Molmassenverteilung, was typisch für lebende Polymerisationsmethoden wie die hier verwendete ROMP ist

Die thermischen Eigenschaften der Polymere wurden mittels TGA sowie mittels DSC untersucht. TGA-Messungen ergaben, dass alle Polymer, unabhängig von der Anzahl der EO-Wiederholungseinheiten in den Seitenketten, bis zu einer Temperatur von über 350 °C stabil waren.

Mittels DSC-Untersuchungen wurden die  $T_g$ s der Diblock-Copolymere bestimmt.

Alle Polymere zeigen zwei  $T_g$ s, was einen ersten Hinweis darauf gibt, dass die Polymere phasensepariert sind. Der erste  $T_g$ , welcher dem Block mit den sperrigen Seitenketten zugeordnet werden konnte, war erwartungsgemäß für alle Polymere gleich. Beim zweiten  $T_g$ , welcher dem Block mit den EO-Seitenketten zugeordnet werden konnte, war jedoch ein Trend erkennbar. Mit abnehmender Anzahl an EO-Gruppen in den Seitenketten stieg der  $T_g$ . Dieses Verhalten kann auf die geringere Mobilität der kürzeren Seitenketten zurückgeführt werden.

Durch Quellen der Polymerfilme mit Flüssigelektrolyt wurden Gelpolymerelektrolyte erhalten. Die thermische Stabilität der Gelpolymerelektrolyte wurde mittels TGA-Messungen untersucht. Bei alle Gelpolymerelektrolyten kam es bereits bei niedrigen Temperaturen zu Massenverlust, was auf die Gegenwart des organischen Lösungsmittels im Flüssigelektrolyten zurückgeführt werden kann.

Die Gelpolymerelektrolyte wurden hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 55 °C untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass die Leitfähigkeit umso höher war, je weniger EO-Einheiten in den Seitenketten waren. Dies kann dadurch erklärt werden, dass mit steigender Anzahl an EO-Einheiten in den Seitenketten die Anzahl an Lithium-Ionen, welche von der relativ unbeweglichen Polymermatrix komplexiert wird steigt. Dadurch sinkt die Anzahl an beweglichen Ionen und somit die Leitfähigkeit.

Da zur Realisierung von Lithium-Ionen Batterien mit hoher Leistungsdichte eine hohe Lithium-Ionenmobilität notwendig ist, wurden die Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten mit den Lithium-Ionen und ihr Einfluss auf die Lithiummobilität untersucht. Im Elektrolyt wird die Lithium-Ionenmobilität maßgeblich durch die Solvatisierung der Lithium-Ionen beeinflusst. In

den untersuchten Gelpolymerelektrolyten können sowohl die Lösungsmittel, als auch die Polymermatrix das Lithiumsalz solvatisieren.

Zur Identifizierung der Wechselwirkungen wurde u.a. Raman Spektroskopie verwendet

Um die Auswirkungen der Interaktionen zwischen den Lithium-Ionen und den weiteren Komponenten des Gelpolymerelektrolyts auf die Lithiummobilität zu untersuchen wurden PFG-NMR-Messungen durchgeführt. Neben den Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen wurden auch jene der Lösungsmittel und der Anionen sowohl im Flüssigelektrolyten als auch im Gelpolymerelektrolyt gemessen.

Die Block-Copolymerfilme wurden desweiteren mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (Small-angle X-ray scattering, SAXS), Röntgenweitwinkelstreuung (Wide-angle X-ray scattering, WAXS) sowie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in Hinblick auf mögliche geordnete Überstrukturen untersucht. Um Filme mit geordneten Strukturen durch Selbstordnung der amphiphilen Blockcopolymeren zu erhalten wurden zwei unterschiedliche Herstellungsmethoden angewendet. Bei der ersten Methode, dem sogenannten „Thermal Annealing“, wurde das Bulkpolymer mit Hilfe einer Heißpresse zu Filmen gepresst. Durch die erhöhte Temperatur können sich geordnete Strukturen ausbilden. Bei der zweiten Methode, dem sogenannten „Solvent Annealing“ wurden die Polymere in einem Lösungsmittel gelöst, Polymerfilme aus der Polymerlösung gezogen und anschließend das Lösungsmittel langsam verdampft, wodurch dem Polymer wieder Zeit gegeben wird geordnete Strukturen auszubilden.

Beide Filme zeigten unterschiedliches Verhalten und es konnten leider weder mit SAXS/WAXS noch mit TEM geordnete Strukturen nachgewiesen werden.

Um geordnete Überstrukturen zu erhalten sollten die Polymerketten kürzer sein. Kürzere Polymere eignen sich jedoch nicht für die Herstellung von Gelpolymerelektrolyte, da die daraus erhaltenen Polymerfilme sich im Flüssigelektrolyt auflösen. Daher wurden keine weiteren Untersuchungen mittels Röntgenstreuung sowie TEM durchgeführt.

### **5.2.3. Block-Copolymere: Kontrolliert radikalische Polymerisation**

Als eine weitere Option zur Darstellung von definierten Block-Copolymeren für Gelpolymerelektrolyte wurden kontrolliert radikalische Polymerisationstechniken (controlled radical polymerization, CRP) untersucht. Dabei kann auf ein breites Spektrum kommerziell erhältlicher Monomere, die bereits in den statistischen Copolymerisationen erfolgreich umgesetzt wurden (siehe Abbildung 3), zurückgegriffen werden.

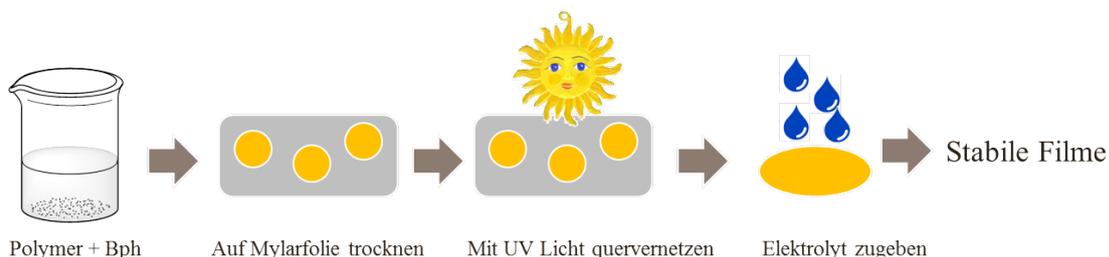
#### **5.2.1.5. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)**

Unter Verwendung der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) wurden durch gestaffelten Umsatz von zwei Monomeren Diblock-Copolymere hergestellt

Die Polymere konnten mit Ausbeuten von 80 – 90% und PDIs um 1,7 hergestellt werden. Zur Realisierung mechanisch stabiler Filme wurden das Polymer in einem Lösungsmittel gelöst und mit einem Photoinitiator versetzt. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Polymerfilme mit UV-Licht bestrahlt um eine Quervernetzung an den EO-Seitenketten hervorzurufen. Die erhaltenen Filme wurden mit Flüssigelektrolyt gequollen und waren, wie

auch die statistischen Copolymere, in der Lage eine große Menge an Flüssigelektrolyt aufzunehmen.

Die Herstellung der Gelpolymerelektrolyte ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.



**Abbildung 8. Herstellung der Gelpolymerelektrolyte.**

Bei der thermischen Charakterisierung der Polymere mittels DSC wurde kein Hinweis auf Mikrophasenseparation gefunden.

Die elektrochemische Charakterisierung der Gelpolymerelektrolyte ergab eine Leitfähigkeit im  $\text{mS cm}^{-1}$ -Bereich und ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster, welches nur von der Stabilität des Flüssigelektrolyten abhängig war. Darüberhinaus wurden die Gelpolymerelektrolyte in NCM / Graphit-Vollzellen untersucht. Bis zu einer C-Rate von 1C wurde nur eine leichte Kapazitätsabnahme beobachtet. Nur bei höheren C-Raten (schnelleres Laden bzw. Entladen) kam es zu einer signifikanten Abnahme der Kapazität. Des Weiteren wurde die Langzeitstabilität in einer Konstantstromzyklisierung mit einer C-Rate von C/2 getestet. Die Zelle zeigt nach einer anfänglichen Kapazitätsabnahme eine stabile Kapazität über 200 Lade- und Entladezyklen.

Dies zeigt, dass die Gelpolymerelektrolyte, basierend auf Block-Copolymer, welche mittels ATRP hergestellt wurden, in Lithium-Ionen Batterien verwendet werden können. Jedoch ergaben sich keine Vorteile gegenüber jenen basierend auf statistischen Copolymeren. Da die Synthese der Block-Copolymere wesentlich aufwendiger ist als die Synthese der statistischen Copolymere, wurden für die weiteren Charakterisierungen ausschließlich die statistischen Copolymere verwendet.

#### **5.2.1.6. Reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (RAFT)**

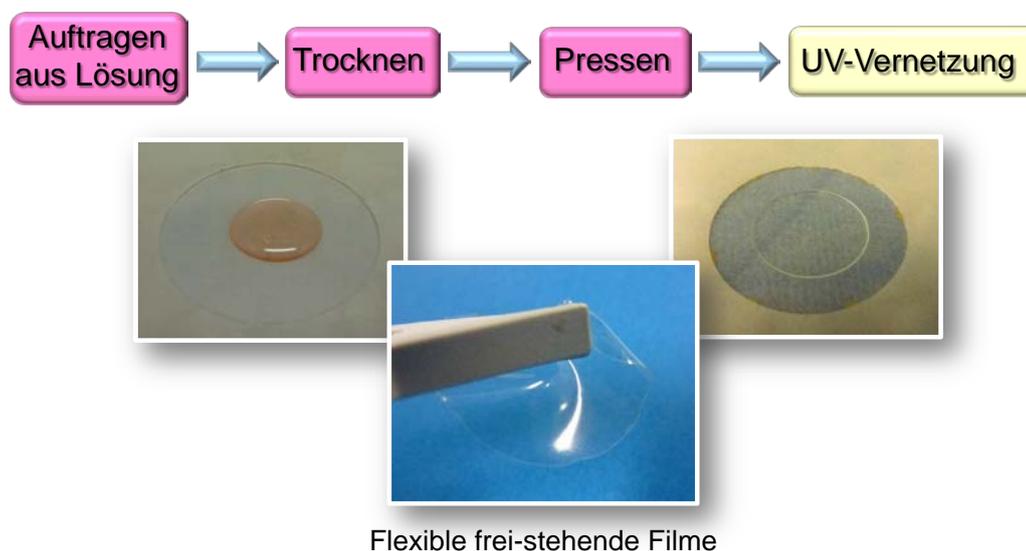
Die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT), die auch zu den CRP-Methoden gehört, wurde ebenfalls zur Herstellung definierter Diblock-Copolymere herangezogen. Im Gegensatz zur ROM-Polymerisation, die auf der Synthese von definierten Norbornenderivaten aufbaut, stehen für kontrolliert radikalische Polymerisationen eine Vielzahl kommerzieller Monomere zur Verfügung. Für die sequenzielle Umsetzung mittels RAFT-Technik wurden dieselben Monomere, wie für den Aufbau des vernetzten statistischen Copolymersystems verwendet.

Die Synthese der RAFT-basierten Diblocksysteme erfolgte über einen zweistufigen Prozess. Nach dem Aufbau und der Aufreinigung des ersten Polymerblocks wurde in einer zweiten Polymerisationsreaktion der nächste Block angefügt.

Für ein größtmögliches Maß an Kontrolle bei der Herstellung der Block-Copolymerstrukturen wurden die Reaktionsbedingungen beider Polymerisationsstufen optimiert. Hierfür wurden der Einfluss verschiedener Faktoren – Temperatur, Lösungsmittel, Reaktantenverhältnis sowie Monomerkonzentration – untersucht. In einer Vielzahl von Polymerisationsexperimenten wurde die Entwicklung von Monomerumsatz, mittlere Molmassenverteilung ( $M_n$ ) und PDI analysiert. Neben NMR und UV-vis wurde dafür vor allem die Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography, SEC) verwendet.

Unter optimierten Bedingungen wurden erste Diblock-Copolymerensysteme mit mäßig-hohen mittleren Molmassen ( $M_n \sim 100\,000 \text{ g mol}^{-1}$ ) sowie PDIs ( $\leq 1.30$ ) erhalten. Anhand der Daten aus den kinetischen Reaktionsverlaufsuntersuchungen wurde die weitere Synthesepaltung ausgelegt. Durch gezielte Syntheseführung wurden die beiden Monomere zu definierten Block-Copolymeren in einen zweistufigen Prozess umgesetzt. Die Block-Copolymere wurden als hochviskose Flüssigkeit erhalten. Diese wurde anschließend durch UV-initiierte Vernetzung zu stabilen und flexiblen freistehenden Polymerfilmen verarbeitet.

Der Prozess der Filmherstellung ist in Abbildung 9 gezeigt.



**Abbildung 9. Flussschema und Bilder zur Verarbeitung von Block-Copolymeren zu flexiblen freistehenden Filmen.**

Die Filme konnten in unterschiedlichen Schichtdicken realisiert werden.

Untersuchungen mittels TGA zeigten, dass das Block-Copolymer bis zu einer Temperatur von über  $310 \text{ °C}$  thermisch stabil ist. DSC-Messungen ergaben einen  $T_g$  von ca.  $-50 \text{ °C}$ . Ein weiterer Phasenübergang, wie z.B. ein Schmelzpunkt, trat in dem untersuchten Temperaturbereich ( $-150 - 150 \text{ °C}$ ) nicht auf. Das weist darauf hin, dass das Copolymer völlig amorph ist und keinerlei kristalline Bereiche aufweist. Das thermische Verhalten der vernetzten Polymerfilme war quasi identisch mit dem des unernetzten Block-Copolymers.

Zur Darstellung von Gelpolymerelektrolyten wurden die erzeugten Filme zugeschnitten und mit der zuvor ermittelten maximalen Menge an Elektrolyt benetzt, welche innerhalb von ca. 24 Stunden komplett von der Polymermatrix aufgenommen wurde. Jedoch konnte die Herstellung von Gelpolymerelektrolyten aus den Polymerfilmen nicht reproduzierbar durchgeführt werden, da die erhaltenen Gele sehr fragil und schwierig zu handhaben waren.

Um die mechanische Stabilität der RAFT-basierten Gelpolymerelektrolyte zu erhöhen, wurde die Synthese von Block-Copolymer mit längeren Blocksegmenten forciert. Durch Anpassung der Synthesebedingungen wurde ein Block-Copolymer mit ca. dreifachen Blocklängen synthetisiert. Die Synthese des ersten Blocks (makro-RAFT Agens) konnte durch Polymerisation in Substanz von 10 g auf 50 g Produkt aufskaliert werden.

Nach der UV-induzierten Vernetzung der Block-Copolymere und dem Zusatz von Flüssigelektrolyt konnte deutlich stabilere freistehende Gelpolymerelektrolyte erzeugt werden.

Auffällig war, dass die vernetzten RAFT-Block-Copolymere tendenziell offenbar weniger Flüssigelektrolyt aufnehmen konnten als ihr statistisches Gegenstück. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass im statistischen System die gesamte Struktur bei der Aufnahme des Elektrolyten beteiligt ist, während bei den vernetzten Block-Copolymeren vor allem die Domänen mit den EO-Einheiten die Bindung des Flüssigelektrolyten übernehmen. Der geringere Flüssigelektrolyt-Anteil in den RAFT-Gelpolymerelektrolyten sowie eine wahrscheinlich stärkere Koordination der Ionen in den Domänen mit längeren EO-Ketten könnten auch eine mögliche Erklärung für die geringere Leitfähigkeit im Vergleich zu den anderen Gelpolymerelektrolyten sein.

Leider konnte weder mittels DSC noch Aufnahmen mit Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope, SEM) oder Rasterkraftmikroskop (Atomic force microscope, AFM) Hinweise auf die Ausbildung von Mikrostrukturen im Polymerfilm gefunden werden.

---

### 5.3. Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope)
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
CRP	Kontrolliert radikalische Polymerisation (controlled radical polymerization)
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry)
EC	Ethylencarbonat
EO	Ethylenoxid
FT-IR	Fouriertransform-Infrarotspektroskopie
GPC (SEC)	Gelpermeationschromatographie (Größenausschlusschromatographie (size exclusion chromatography))
$M_n$	mittlere Molmassenverteilung
MS	Massenspektrometrie
NCM	$\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$
PDI	Polydispersitätsindex
PFG-NMR	Feldgradienten-NMR (pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance)
RAFT	reversible Additions-Fragmentierungs-Kettenübertragungspolymerisation (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)
ROMP	Ring Öffnende Metathese Polymerisation
SAXS	Röntgenkleinwinkelstreuung (Small-angle X-ray scattering)
SEM	Rasterelektronenmikroskop (scanning electron microscope)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
$T_g$	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
WAXS	Röntgenweitwinkelstreuung (Wide-angle X-ray scattering)

## **6. Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere der Verwertbarkeit des Ergebnisses**

Die in diesem Projekt hergestellten Polymersysteme weisen eine hohe thermische Stabilität von über 200 °C auf. Daher sind diese Polymersysteme nicht nur für die Anwendung als Polymermatrix für Gelpolymerelektrolyte, sondern auch als Bindersysteme für keramische Separatoren von großem Interesse. Viele keramische Separatoren basieren auf Polymeren, welche nur bis zu Temperaturen von maximal 150 °C stabil sind. Da keramische Separatoren aufgrund der enthaltenen keramischen Füllstoffe vor der Anwendung getrocknet werden müssen, um das enthaltene Wasser zu entfernen, stellt die geringe Temperaturstabilität der Binderpolymere eine Herausforderung dar. Aufgrund der höheren thermischen Stabilität und der einfachen Herstellungsweise ist vor allem das statistische Copolymere für Einrichtungen, welche auf dem Gebiet der Herstellung von keramischen Separatoren arbeiten von Interesse.

Erste Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die in diesem Projekt entwickelten statistischen Copolymere sich prinzipiell als Binder für die Herstellung von keramischen Separatoren eignen. Die höhere Temperaturstabilität dieser Polymere im Vergleich zu anderen Bindersystemen könnte sich vorteilhaft beim Trocknen der Separatorsysteme auswirken.

Desweiteren sind die in diesem Projekt hergestellten Gelpolymerelektrolyte nicht nur für die Anwendung in Lithium-Ionen Batterien interessant. Die Gelpolymerelektrolyte wurden auch bereits auf ihre Anwendbarkeit in Hochleistungssystemen wie Superkondensatoren und Lithium-Ionen-Kondensatoren untersucht.

Durch die im Verlauf des Projekts erhaltenen Ergebnisse wurde ein breites Wissen sowohl auf dem Gebiet der Polymersynthese wie auch auf jenem der Herstellung und Charakterisierung von Gelpolymerelektrolyten gewonnen. Dies dient als Ideenquelle und als Wissensgrundstock für weitere Projekte, die der Entwicklung von Gelpolymerelektrolyten, auch für die Anwendungen in alternativen Energiespeichersystemen wie Metall-Luft und Metall-Schwefel, gewidmet sind.

## **7. Während der Durchführung des Vorhabens dem ZE bekannt gewordener Fortschritt auf diesem Gebiet bei anderen Stellen**

Nach regelmäßigen Literaturrecherchen wurden keine Ergebnisse dritter Seite bekannt, die die Vorhabensdurchführung beeinflusst hätten.

## **8. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses**

### **Publikationen**

1. Isken, P.; Winter, M.; Passerini, S.; Lex-Balducci, A. Methacrylate-based Gel Polymer Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* (2013), 225, 157.

2. Voigt, N.; Isken, P.; Lex-Balducci, A.; Van Wüllen, L. Local Li Coordination and Ionic Transport Properties in Methacrylate-Based Gel Polymer Electrolytes. *ChemPhysChem* (2013), 14, 3113.
3. Schroeder, M.; Isken, P.; Winter, M.; Passerini, S.; Lex-Balducci, A.; Balducci, A. An Investigation on the Use of a Methacrylate-Based Gel Polymer Electrolyte in High Power Devices. *Journal of The Electrochemical Society* (2013), 160, A1753.
4. Tillmann, S. D.; Isken, P.; Lex-Balducci, A. Gel polymer electrolyte for lithium-ion batteries comprising cyclic carbonate moieties. *Journal of Power Sources* (2014), 271, 239.
5. Tillmann, S. D.; Isken, P.; Lex-Balducci, A. Lithium Coordination in Cyclic Carbonate Based Gel Polymer Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C* (2015), 119, 14873.

## Berichtsblatt

1. ISBN oder ISSN -	2. Berichtsart Schlussbericht
3a. Titel des Berichts LIPOLE - Neue Lithium-Gelpolymerelektrolyte basierend auf neu synthetisierten Homo- und Block-Copolymeren (NWG)	
3b. Titel der Publikation -	
4a. Autoren des Berichts (Name, Vorname(n)) Lex-Balducci, Alexandra Dr.	5. Abschlussdatum des Vorhabens 31.05.2015
4b. Autoren der Publikation (Name, Vorname(n)) -	6. Veröffentlichungsdatum 29.02.2016
	7. Form der Publikation Schlussbericht
8. Durchführende Institution(en) (Name, Adresse) Westfälische Wilhelms-Universität Münster Schlossplatz 2 48149 Münster  Institut für Physikalische Chemie Corrensstr. 28/30 48149 Münster	9. Ber. Nr. Durchführende Institution 29120235 / 3120023500
	10. Förderkennzeichen <sup>*)</sup> 03SF0390
	11a. Seitenzahl Bericht 21
	11b. Seitenzahl Publikation -
13. Fördernde Institution (Name, Adresse)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)  53170 Bonn	12. Literaturangaben 7
	14. Tabellen 1
	15. Abbildungen 9
16. Zusätzliche Angaben	
17. Vorgelegt bei (Titel, Ort, Datum) Projekträger Jülich, Jülich, 30.11.2015	
18. Kurzfassung <ul style="list-style-type: none"> <li>• Identifizierung neuer Gelpolymerelektrolytsysteme basierend auf neu synthetisierten bzw. präparierten Homo-Polymeren, welche mit Flüssigelektrolyten gequollen und anschließend thermisch bzw. UV-induziert quervernetzt werden.</li> <li>• Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymerelektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit soll in einem Temperaturfenster von – 40°C - + 60°C gemessen werden.</li> <li>• Untersuchung von viel versprechenden Gelpolymerelektrolytsystemen in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.</li> <li>• Synthese neuer maßgeschneiderter Diblock-Copolymere mit lebenden Polymerisationsmethoden und anschließender Herstellung von Gelpolymerelektrolyten mit konventionellen und auch neuen flüssigen Elektrolyten.</li> <li>• Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymerelektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit soll in einem Temperaturfenster von – 40°C - + 60°C gemessen werden.</li> <li>• Untersuchung der besten Gelpolymerelektrolytsysteme in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.</li> </ul>	
19. Schlagwörter Lithium-Ionen Batterien, Gelpolymerelektrolytsysteme, Performance, Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien	
20. Verlag -	21. Preis -

<sup>\*)</sup> Auf das Förderkennzeichen des BMBF soll auch in der Veröffentlichung hingewiesen werden.

## Document Control Sheet

1. ISBN or ISSN	2. type of document (e.g. report, publication) Report
3. title LIPOLE - Neue Lithium-Gelpolymerelektrolyte basierend auf neu synthetisierten Homo- und Block-Copolymeren (NWG)	
4. author(s) (family name, first name(s)) Lex-Balducci, Alexandra Dr.	5. end of project 31.05.2015
	6. publication date 29.02.2016
	7. form of publication report
8. performing organization(s) (name, address) Westfälische Wilhelms-Universität Münster Schlossplatz 2 48149 Münster  Institut für Physikalische Chemie Corrensstr. 28/30 48149 Münster	9. originator's report no. 29120235 / 3120023500
	10. reference no. 03SF0390
	11. no. of pages 21
12. sponsoring agency (name, address)  Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) 53170 Bonn	13. no. of references 7
	14. no. of tables 1
	15. no. of figures 9
16. supplementary notes	
17. presented at (title, place, date) Projekträger Jülich, Münster, 30.11.2015	
18. abstract <ul style="list-style-type: none"> <li>• Identifizierung neuer Gelpolymerelektrolytsysteme basierend auf neu synthetisierten bzw. präparierten Homo-Polymeren, welche mit Flüssigelektrolyten gequollen und anschließend thermisch bzw. UV-induziert quervernetzt werden.</li> <li>• Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymerelektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit soll in einem Temperaturfenster von – 40°C - + 60°C gemessen werden.</li> <li>• Untersuchung von viel versprechenden Gelpolymerelektrolytsystemen in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.</li> <li>• Synthese neuer maßgeschneiderter Diblock-Copolymere mit lebenden Polymerisationsmethoden und anschließender Herstellung von Gelpolymerelektrolyten mit konventionellen und auch neuen flüssigen Elektrolyten.</li> <li>• Bestimmung der elektrochemischen Eigenschaften der neu synthetisierten Gelpolymerelektrolytsysteme im Hinblick auf Leitfähigkeit und elektrochemisches Stabilitätsfenster. Die Leitfähigkeit soll in einem Temperaturfenster von – 40°C - + 60°C gemessen werden.</li> <li>• Untersuchung der besten Gelpolymerelektrolytsysteme in Halb- und Vollzellen mit unterschiedlichen anodischen und kathodischen Materialien, vor allem mit Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien.</li> </ul>	
19. keywords Lithium-Ionen Batterien, Gelpolymerelektrolytsysteme, Performance, Hochenergie- und Hochleistungsmaterialien	
20. publisher -	21. price -