

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Schlussbericht

Batt3D - Verbundvorhaben: Hochleistungs- und Feststoffbatterien auf Basis dreidimensionaler Stromableiter; Teilvorhaben D: Festkörper-Elektrolyt

Akronym: Batt3D

03ET6111D

Teilvorhaben - SEMA

Laufzeit des Vorhabens: 01.06.2017 - 31.05.2020

Teilprojektleiter:

Dr. Jens Schönewerk
se ma Gesellschaft für Innovationen mbH
Industriestraße 12, 06869 Coswig
Tel: +49 34903 30 464
Fax: +49 34903 30 465
info@sema-gmbh.de

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt beim Autor.

I. Kurze Darstellung

1. Aufgabenstellung

Ziel dieses Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer neuartigen dreidimensionalen, schaubasierten Elektrodenstruktur für die Verwendung in Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen und festen Elektrolyten. Durch das spezielle Design dieser Elektroden können die Energie- und Leistungsdichte sowie die intrinsische Sicherheit im Vergleich zu konventionellen Batteriezellen spürbar verbessert werden. Konventionelle Lithium-Ionen-Batteriekonzepte basieren auf zweidimensionalen Elektrodenstrukturen. Im Regelfall sind dies Aktivmaterialschichten auf einer Metall-Trägerfolie, die zusammen mit einem Polymer-Separator gestapelt werden. Das hier vorgeschlagene Konzept sieht im Gegensatz dazu die Verwendung dreidimensionaler, schaubasierter Strukturen als Träger für die Aktivmaterialien vor. Durch die große innere Oberfläche der Schäume wird die für den Ionenaustausch zur Verfügung stehende Fläche drastisch gesteigert. Dadurch kann die abrufbare Leistung in gleichem Maße erhöht werden. Da die Schäume gleichzeitig eine hohe Porosität von 95% und mehr aufweisen, ist die volumetrische Energiedichte gleichzeitig ebenfalls sehr hoch. Zum Erreichend der vorgesehenen Projektziele werden zunächst speziell angepasste Schaumsubstrate entwickelt. Dazu werden die Anforderungen eng mit den ebenfalls am Projekt beteiligten Anwendern abgestimmt. Im Anschluss erfolgt die Beschichtung der Schäume mit Aktivmaterial. Im Fall des Flüssigsystems werden die Elektroden anschließend direkt in Batteriezellen getestet. Für Festkörperelektrolytbasierte Systeme wird zusätzlich eine Festkörperelektrolytschicht appliziert und die Gegenelektrode direkt aufgebracht. Für beide Varianten ist der Aufbau eines Demonstrators und begleitende Untersuchungen durch erfahrene Batterieanwender vorgesehen.

Materialentwicklung Polymerelektrolyt für Tauchlackierung

Das Elektrolytmaterial, welches mittels Lacktechnologie auf das Kathodenmaterial aufgebracht werden soll, liegt zunächst als ionisch flüssige, monomere Form vor und lässt sich mittels Licht oder Wärme auf der Elektrodenoberfläche polymerisieren und so immobilisieren. Hierzu werden bifunktionale Monomere synthetisiert, welche einerseits die auf der Oberfläche stattfindende Polymerisation ermöglichen und andererseits ein organisches Kation nebst korrespondierendem Anion besitzen, was im späteren Polymer den polyionischen Charakter verantwortet und für eine ionische Leitfähigkeit sorgt. Zunächst wird die Synthese von Acrylat-funktionalisierten Tetraalkylammonium-Salzen für diesen Zweck durchgeführt. Diese sind in der Regel bei Raumtemperatur flüssig mit hoher Viskosität, sind aber durch Formulierung mit polaren Lösungsmittel in eine verarbeitbare Lacklösung überführbar. Bei den Formulierungsarbeiten können sowohl verdampfbare Lösungsmittel zum Einsatz kommen oder Reaktivverdünner und di- oder polyacrylierte Crosslinker wie z. B. Ethylenoxid-haltige Diacrylate oder Vinylether, die die Ionenleitfähigkeiten des korrespondierenden Polymers für Metallionen positiv beeinflussen können. Weiterhin werden geeignete Photo- oder Thermoinhibitoren (Azobis(isobutyronitril)) sowie Inhibitoren in das Blendsystem

gegeben, die nach den Erfordernissen des Lackierungsprozess hinsichtlich Aushärtungsgeschwindigkeit, Schichtdicken, Topzeiten und Ionenleitfähigkeit abzustimmen sind.

Alternativ hierzu sollen auch wasservernetzende Monomere untersucht werden, wobei nötigenfalls auch die langsame Vernetzung in Lösung möglich ist. Konzentration und Polymerisations- bzw. Kondensationsgeschwindigkeit bestimmen maßgeblich, ob sich primär ein Gel über das gesamte Volumen bildet, was eher nachteilig wäre, oder ob es zur Elektrolytabcheidung an der Oberfläche kommt, was erfahrungsgemäß aus sehr dünnen Lösungen gelingt.

Die optimierten Blendsysteme werden im Upscale-Prozess im 100 g- bis kg-Maßstab für die Elektrodenbeschichtung bereitgestellt. Im Fall der wasserbasierten Variante ist beabsichtigt, die Herstellung der am besten geeigneten anionischen Monomere, vorzugsweise in ihrer sauren Form oder nötigenfalls als Lithiumsalz bis in den kg-Maßstab zu ermöglichen.

Entwicklung von angepassten polymeren Festelektrolyt-Materialien

Die Elektropolymerisation eignet sich für die Abscheidung von elektrisch aktiven gelösten Molekülen an elektrisch leitenden Oberflächen. Im Rahmen des Projekts ist daher der Einsatz zur Abscheidung von ionenleitenden Materialien als Festelektrolyt an Batterieelektroden geplant. Die Beschichtungsparameter der elektrisch leitenden Oberfläche, wie Beschichtungsgeschwindigkeit und Schichtdicke, sind durch das Einstellen der Stromdichte einerseits kontrollierbar und durch die Verarmung der reaktiven Spezies an der unmittelbaren Grenzschicht zur Elektrolytlösung diffusionsbedingt limitiert. Die durch Elektropolymerisation beschichteten Bereiche weisen im Falle von organischen Elektrolytmaterialien einen höheren bis hohen Widerstand auf, so dass erwartet wird, dass zunächst alle gut leitenden metallischen Bereiche der Elektrode vollständig beschichtet werden. Dies ist insbesondere bei der porösen 3D-Elektrode von Vorteil und kann hier auch mit Lackierungsbeschichtungstechnologien ergänzt bzw. kombiniert werden. Die defektfreie Beschichtung der Batterieelektrode ist für den Aufbau und die Funktionalität der geplanten Batterie unabdingbar. Sowohl die Beschichtung mit polyionischem organischem Material, als auch die Analyse der elektrischen Dichtigkeit der Schicht erfolgen durch elektrochemische und impedanztechnische Methoden. Dadurch kann die Analyse synchron zum Beschichtungsvorgang erfolgen.

Die Metallschaum-Elektrode hat auch in der fertigen Zelle die Funktion der positiven Elektrode (beim Laden: Anode und beim Entladen Kathode). Für die Abscheidung einer Elektrolytschicht durch Elektropolymerisation ist das prinzipiell eine gute Voraussetzung, da die Monomere durch Oxidation polymerisiert werden können. Im Falle der oxidativen Abscheidung an der potentiell negativen Elektrode wären nachteilige Auswirkungen auf die Aktivschicht der Elektrode möglich.

Materialseitig werden zunächst die elektrisch aktiven Monomere synthetisiert. Hier kommen Pyrrol und Derivate mit zusätzlichen ladungstragenden Resten wie z. B. peralkylierte Ammonium-Reste mit korrespondierendem Anion z.B. PF_6^- zum Einsatz. Diese sind kompatibel zur Batteriechemie. Pyrrol bildet auf Oberflächen das elektrisch

leitende Polypyrrol und besitzt durch die anodische Abscheidung bereits polyionischen und amorphen Charakter. Daher sollte es sich als Ionenleiter eignen. Die der Elektrolytfunktion entgegenstehende elektrische Leitfähigkeit des Polypyrrols kann chemisch oder elektrochemisch durch Überoxidation eliminiert werden.

Neben weiteren anionisch substituierten Pyrrolderivaten sollen auch Thiophenderivate hergestellt werden. Undotiert ist deren elektrische Leitfähigkeit so gering, dass die Isolationswirkung ausreicht und nicht mit der Ionenleitung konkurriert. Die Herstellung oligomerer Strukturen eröffnet die Möglichkeit größerer Strukturvariabilität und gibt einen Ansatzpunkt zusätzlich zur Verminderung der Leitfähigkeit die Konjugation zu brechen, könnte aber aufgrund ungenügender Löslichkeit scheitern. Im Falle eines Thiophenderivats sind lediglich Position 3 und 4 frei substituierbar. Sollen die 2- und 6-Position für die Elektropolymerisation frei sein, bleibt im Wesentlichen nur eine Einführung von Substituenten beim Aufbau des Heterocyclus. Eine weitergehende Substitution hätte zum Ziel, auch koordinierende Substituenten einzuführen, um die Ladungsträgermobilität zu verbessern.

Für eine kathodische Abscheidung werden alkylierte Bis(pyridin)ethan Verbindungen synthetisiert, die ähnlich den bekannten alkylierten 4, 4' Bispyridin (Viologene) elektrochemisch aktiv sind, sich aber in der Irreversibilität von diesen unterscheiden. Nach der Reduktion auf der Elektrode präzipitieren sie in schwerstlöslichen, amorphen Filmen.

Der Einsatz von Materialien, die durch Elektropolymerisation abgeschieden werden, könnte grundlegende Änderungen am Elektrodendesign ermöglichen bzw. erfordern. So erscheint es sinnvoll, in den Festelektrolyten Eigenschaften der Aktivschicht zu integrieren. Das redoxaktive Strukturelement muss sich u.a. dadurch auszeichnen, dass der Redox-Schritt mit geringer Volumenveränderung und hoher Reversibilität also am besten intramolekular abläuft.

Nach grundlegenden Versuchen zu Skalierbarkeit und Applikation sollen letztlich kationische Pyrrole, Pyridinderivate oder anionische elektropolymerisierbare Monomere in Quantitäten ≥ 100 g hergestellt werden.

2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Der Einsatz von Festelektrolyten stellt in Hinblick auf die Entwicklung von Sekundärbatterien mit erhöhter Energie- und Leistungsdichte eine wesentliche Möglichkeit dar, Volumen und Masse zu minimieren ohne die Sicherheit zu beeinträchtigen. Bei den intensiv untersuchten anorganischen Festelektrolyten sind zur Erzielung ausreichender Leistungsdichten sehr dünne Elektrolytschichten erforderlich, um die relativ geringe Leitfähigkeit zu kompensieren. Die damit verbundenen Probleme im Herstellungsprozess (Druck, Temperatur) sollen durch organische bzw. hybride Festelektrolyte überwunden werden, die sich in einem kontinuierlichen Verfahren aufbringen lassen.

3. Planung und Ablauf des Teilvorhabens

- Herstellung wasserfreier Monomerlösungen
- Polymersisations- bzw. Kondensationsversuche
- Herstellung von Silanen und „chemische Entwässerung“
- Optimierung der Vernetzungsbedingungen
- Abwandlung der Basismonomere durch koordinierende Substituenten
- Untersuchung der Applikationsbedingungen und Charakterisierung der Elektrolytbeladung
- Verbesserung des Herstellungsverfahrens hinsichtlich Ausbeute und Ansatzgröße
- Herstellung von Festkörperelektrolytbeschichtungen für AP 3.3
- Literaturrecherche zur Elektropolymerisation von Thiophenen und Pyrrolen
- Herstellung anionischer Thiophenderivate
- Herstellung unterschiedlich substituierter Pyrrole und Thiophene
- Versuche zu unterschiedlichen Ligandensystemen
- Entwicklung von angepassten polymeren Festelektrolyt-Materialien
- Upscaling für das geeignetste Material

4 Wissenschaftlich und technischer Stand

Einigen anorganischen Feststoffelektrolyten [1] vom Typ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} : \text{Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 : \text{LiI}$ wird bereits technische Einsatzfähigkeit zugeschrieben (QuantumScape: US2019260073A1; WO2019108698A1). Allerdings ist ein kontinuierlicher Herstellungsprozess sicher sehr aufwendig. Ein weiteres Problem dieser Materialien resultiert aus den mechanischen Eigenschaften. Durch die volumetrischen Änderungen an den Elektrodengrenzflächen entwickeln sich hohe Übergangswiderstände, die auch die Dendritbildung begünstigen und letztlich den zusätzlichen Einsatz eines flüssigen oder Gelelektrolyts erfordern. Daher bevorzugen wir einen Lösungsansatz der organische Festelektrolyte als Basismaterial nutzt.

Im Idealfall gelingt es, den Festelektrolyten in situ durch Elektropolymerisation zu erzeugen.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Zu den beteiligten Forschungsinstituten explizit dem Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und angewandte Materialforschung IFAM (Bremen / Dresden), dem Fraunhofer-Institut für angewandte Polymerforschung IAP (Potsdam) und der Hochschule Osnabrück, Fakultät MKT (Lingen) bestehen enge Kontakte und bilden eine gute Basis zur Fortführung der begonnenen Arbeiten.

II. Eingehende Darstellung

1. *Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegeben Ziele.*

Der im Berichtszeitraum erreichte Arbeits-, Zeit- und Ausgabenstand entsprach dem im Projektantrag geplanten Umfang.

Im Rahmen der Projektlaufzeit wurde hinsichtlich der Materialanforderungen und der Materialauswahl [2] eine umfangreiche Literaturrecherche durchgeführt. Zur Herstellung von Festelektrolyten [3], Materialien für die Elektropolymerisation [4] und der Herstellung der einzelnen Strukturelemente wie Bipyrrole [5], S-Heterocyclen über die Herzreaktion [6], Thiophene [7], sowie Thiazole [8], Indolocarbazole [9], Ligandensysteme für Lithiumionen [10], die zur Ausbildung von Ionenkanälen [11] geeignet sind, Pyrrol- und Thiophenvorstufen [12], pyrrolsubstituierte Kronenether [13] sowie die hierfür geeigneten Pyrrolderivate [14] und Tosylate [15] und andere Substanzklassen wie Phosphonsäurederivate [16] wurden zahlreiche Publikationen ausgewertet.

Lacktechnische Applikation - Festelektrolyt

Die ersten Elektrodenbeschichtungen wurden durch Tauchen vorgenommen. Der Festelektrolyt wurde auf der Elektrode durch Photopolymerisation erzeugt. Bei den Substanzen handelte es sich um Lithiumcarboxylate mit einem Lithiumgehalt von ca. 2,5 % (entsprechend $\geq 0,3$ M). Ein weiteres System bestand aus einer Tauchlösung, die bereits das polymere Lithiumsalz enthielt. Diese Applikationsform ist auch für die Beschichtung der Nickelschaum-Elektroden besser geeignet. Die mechanischen Eigenschaften waren nicht zufriedenstellend. Die starke Volumenkontraktion bei der Aushärtung konnte zwar deutlich verringert werden, aber die Beschichtungen waren dennoch sehr spröde.

Für Elektrodenbeschichtungen durch Tauchen wurden vier verschiedene Substanzklassen bearbeitet. Die einzelnen Festelektrolyte wurden hierbei auf unterschiedliche Art und Weise auf der Elektrode appliziert. Die Verbindungen JSD 846, 851 und 864 wurden ohne weitere UV-Härtung aus Lösungen auf Basis von Methanol aufgebracht. Im Falle von JSD 846 und 864 war zusätzlich eine Nachhärtung durch Photopolymerisation möglich. Durch Mischungen dieser Materialien konnte die Sprödigkeit der Beschichtungen weiter minimiert werden.

Für Messungen war es aufgrund der Oberflächenrauigkeit notwendig, die Beschichtung mit Propylencarbonat „anzufeuchten“.

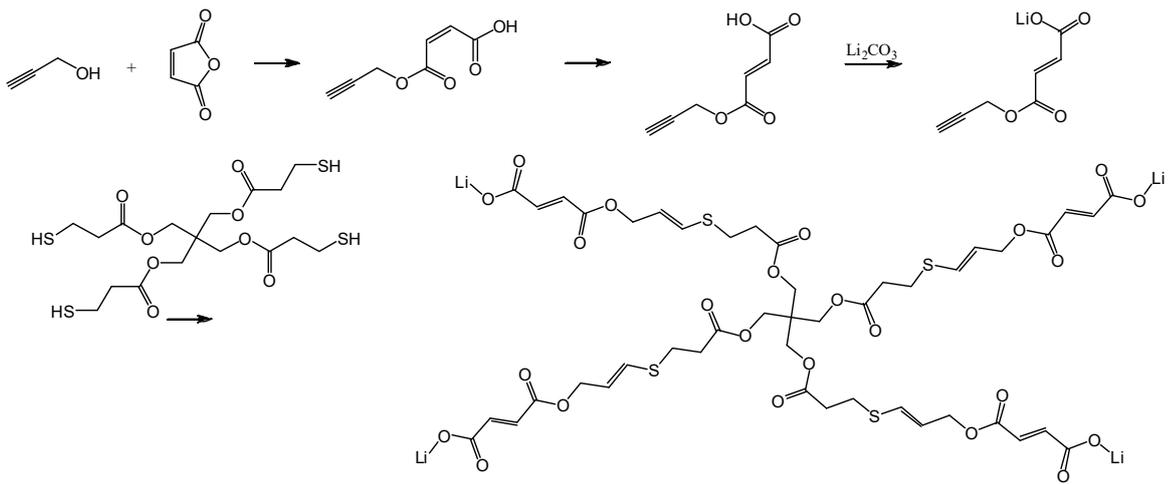


Abb.1 JSD846

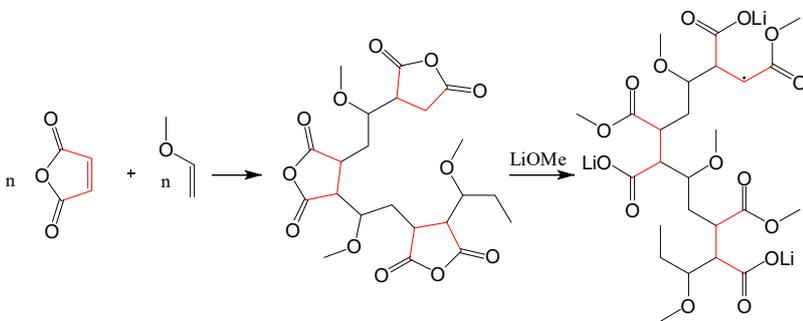


Abb. 2 JSD851



Abb. 3 a) Polymerlösung in MeOH

b) Glasfaserfilter, beschichtet

c) Glasfaserfilter stabilisiert die spröde Beschichtung

Die Beschichtung lässt nur unter Verwendung eines porösen Trägermaterials als separate Schicht handhaben und messen.

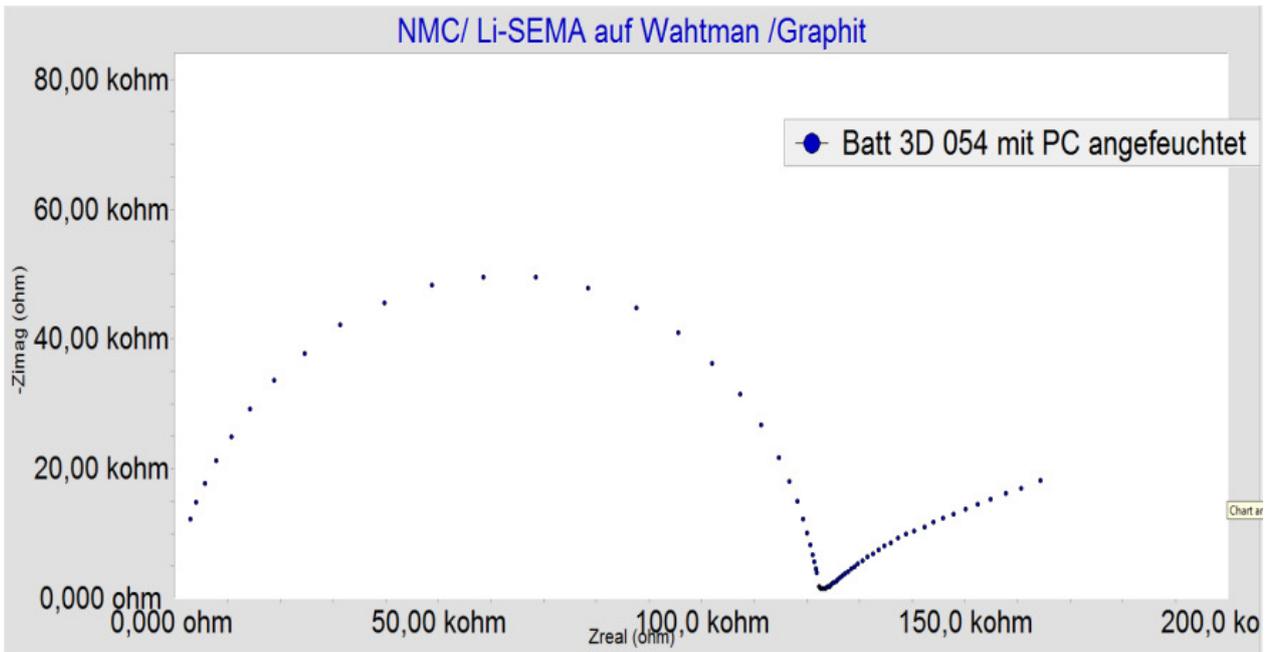


Abb. 4 Messung von JSD851 (IAP)

Die Schichtdicke der Probe betrug ca. 350 µm

Im Falle von JSD863, welches zunächst durch Photopolymerisation nach dem Beschichtungsvorgang gehärtet werden muss, wurde durch die Überführung in das Lithiumsalz und Lösungspolymerisation auch eine Polymerlösung hergestellt.

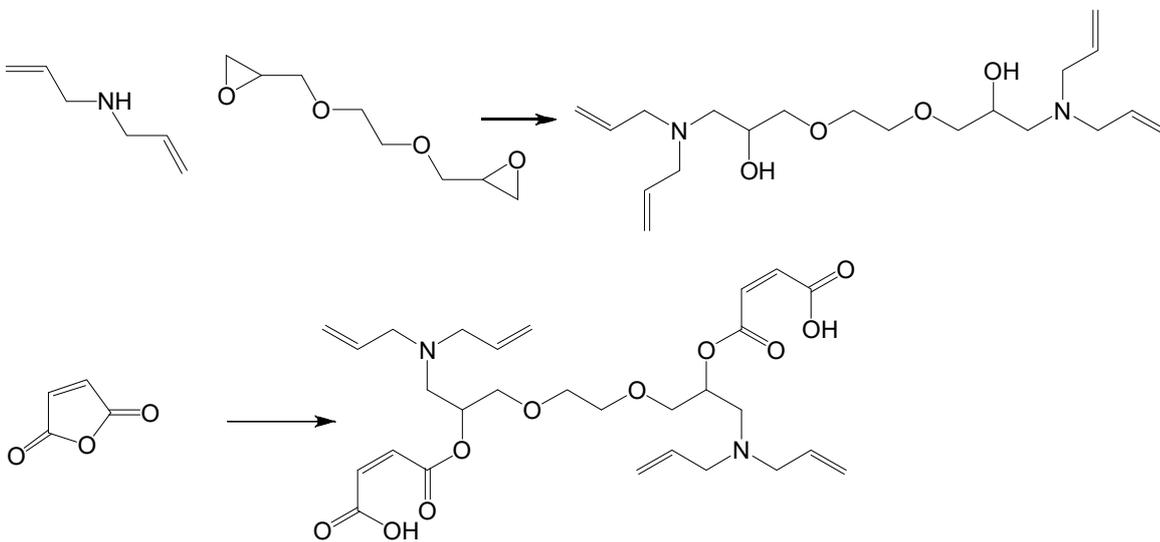


Abb. 5 JSD863

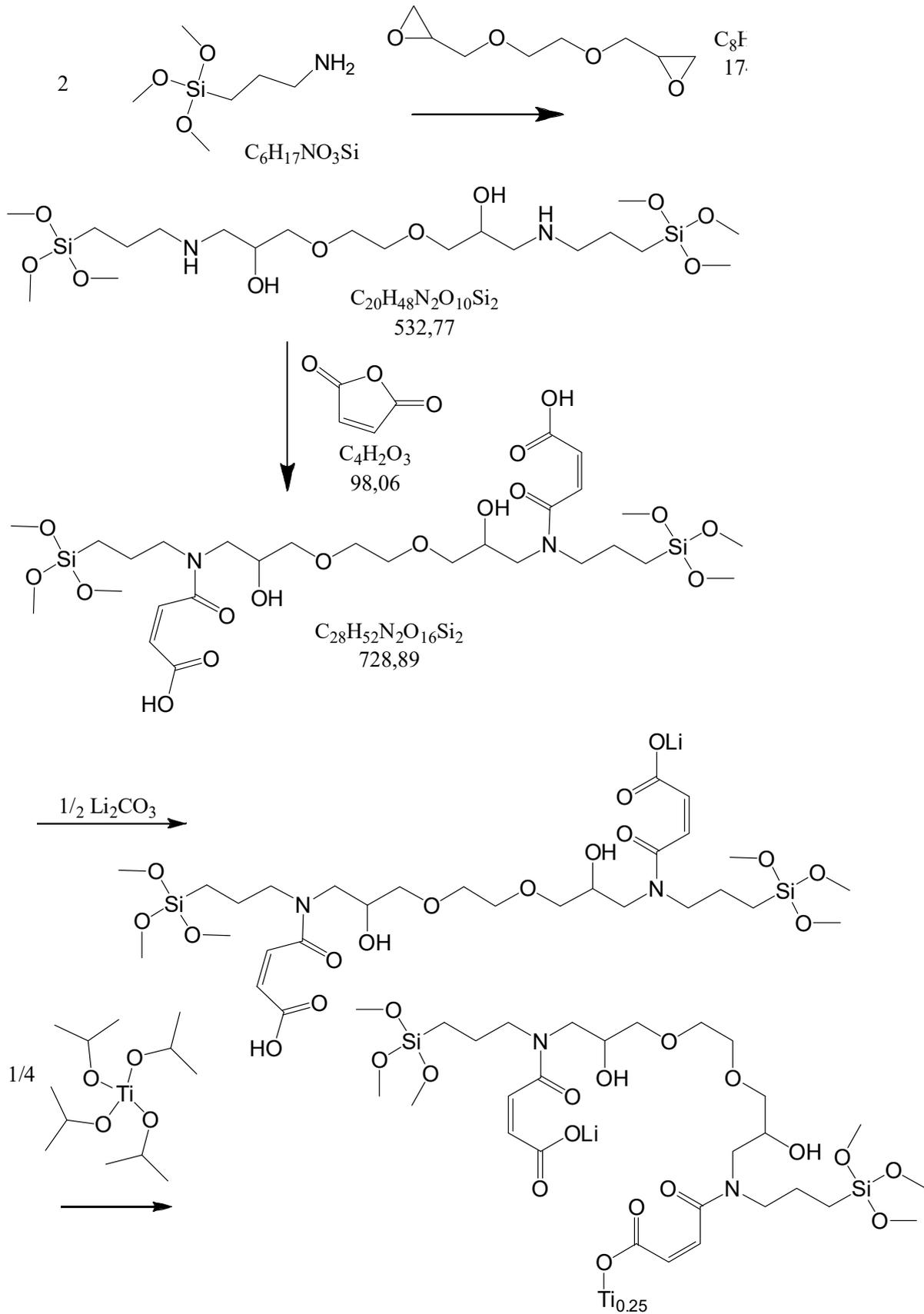


Abb. 6 JSD864B

Zur weiteren Verbesserung der schichtbildenden Eigenschaften wurde eine Kombination verschiedener polymerer Li-Salze in unterschiedlichen Mengenverhältnissen untersucht. Um beide Komponenten als Lösung einsetzen zu können musste das Lösungsmittel überwiegend aus MeOH bestehen.

Es wurde eine Schichtdicke von ca. 5µm angestrebt, aber auch dickere Schichten waren flexibel. Die Konzentration der Lösungen von ca. 15% verbesserte hierbei die Benetzung gegenüber verdünnteren Mischungen. Die Optimierung ergab folgende Substanzpaarung und folgende Grenzen für die jeweiligen Komponentenanteile. In den resultierenden Beschichtungen werden höhere Li-Ionen-Konzentrationen erreicht als in konventionellen Flüssigelektrolyten. Durch eine stärkere Konjugation des Polymergerüsts bzw. eine Erhöhung des Heteroatomanteils sollte die Ladungsträgermobilität noch verbessert werden.

Der Li-Gehalt im Falle JSD864B bezieht sich auf das Polymer

	JSD851	JSD864B
Probe 4 2,32% Li	50%	50%
Probe 5 2,95% Li	75%	25%

Tab. 1 Optimierung der Polymermischung in Bezug auf die schichtbildenden Eigenschaften

Die Applikation erfolgte durch Tauchen bzw. „ablaufend“. Zur Überprüfung der Beschichtung in Bezug auf vollständige Benetzung und Fehlstellen wurde die Beschichtungslösung mit einem Fluoreszenzfarbstoff markiert. Durch Auflichtmikroskopie unter UV-Anregung ließ sich die Elektrodenoberfläche so gut beurteilen. Ohne Fluorophor wird die transparente Schicht lichtmikroskopisch nicht abgebildet. Mit dem Lumineszenzfarbstoff wird der partielle Verschluss der einzelnen Poren sichtbar. Im Vakuum lassen sich diese Poren unmittelbar nach dem Beschichtungsprozess wieder öffnen.

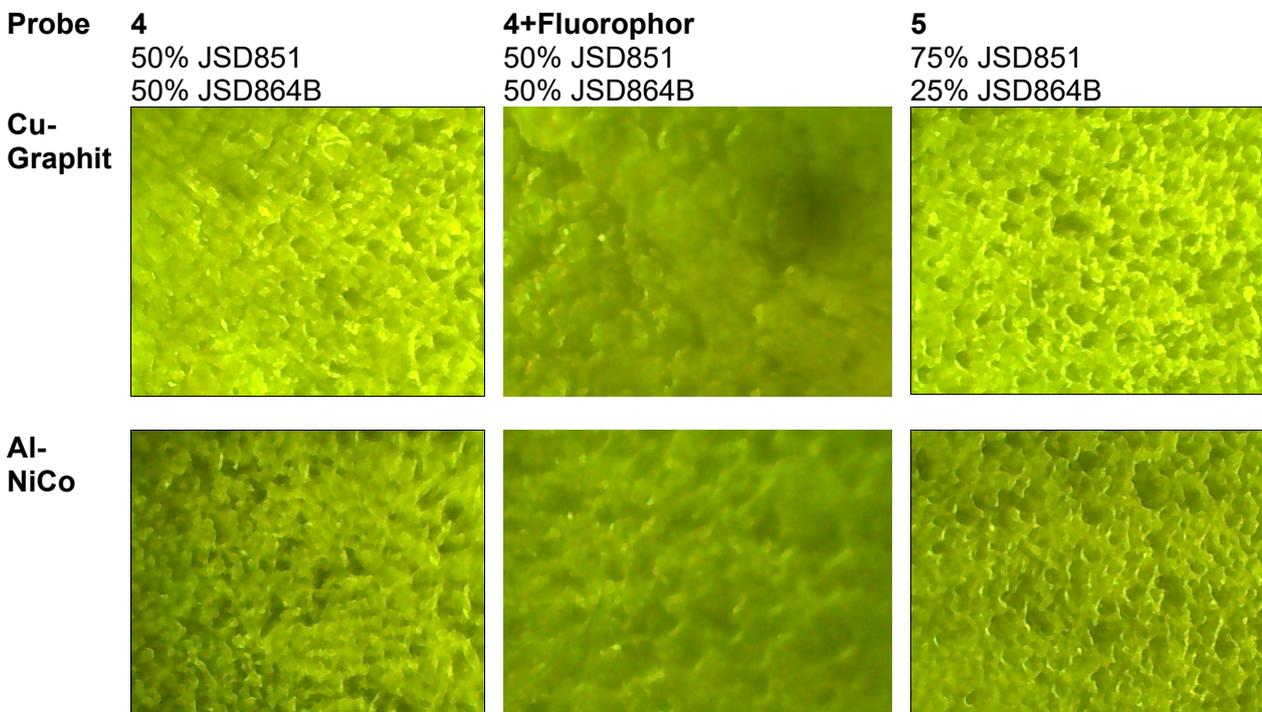


Abb. 7 Mikroskopische Auflichtbilder beschichteter Elektroden

Der Festelektrolyt lässt sich auf der negativen Graphitelektrode und der positiven NiCo-Oxid-Elektrode („Kathodenmaterial“) gleichermaßen gut auftragen. Für Testanordnungen war es praktisch erforderlich, die beiden beschichteten Elektroden mit Flüssigelektrolyt zu „verkleben“.

Die Untersuchungen der Materialien (JSD851 und JSD864B) mit Salzcharakter zeigten nicht die erwartete Ladungsträgerbeweglichkeit und auch die Haftung war durch die Volumenkontraktion nach der Beschichtung nicht ausreichend, so dass auch die Beurteilung der Leitfähigkeit schon durch die partielle Ablösung vom Basismaterial nicht möglich war. Bei diesen Verbindungen handelte es sich um Carboxylate.

Um die Haftung zu verbessern wurde begonnen, glycolbasierte Diphosphonsäureester zu testen. Die Phosphonsäureester **V** ließen sich stufenweise hydrolysieren und so gezielt einbasige Anionen für komplexe Lithiumsalze **VII** herstellen (SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 27(18), 3151-3161 (1997)).

Hierbei hatte sich gezeigt, dass die Abtrennung des 2-Bromethylphosponats bei Ansatzvergrößerung durch dessen geringe thermische Stabilität sehr ineffektiv ist. Das Phosponat **III** spaltet oberhalb von 70°C HBr ab und geht in den Vinylphosphonsäureester über. Durch einen höheren Volumenstrom und damit konstant niedrigem Vakuum wäre sicher eine bessere Temperaturkontrolle möglich gewesen, stattdessen haben wir die Reaktionssequenz verändert. Aus dem entsprechenden Glycol wurde durch Umsetzung mit Thionylbromid oder Phosphortribromid das Dibromderivat hergestellt und mit Triisopropylphosphit umgesetzt. Die Verwendung Isopropylderivats hat den großen Vorteil, dass entstehendes iso-Propylbromid nicht mit dem Phosphit reagiert und somit das in Abb. 8 gezeigte analoge Nebenprodukt **IV** nicht gebildet werden kann. Dies erhöht die Ausbeute und erspart den Reinigungsschritt vor der Umsetzung mit LiBr zum Monolithiumsalz **VII**.

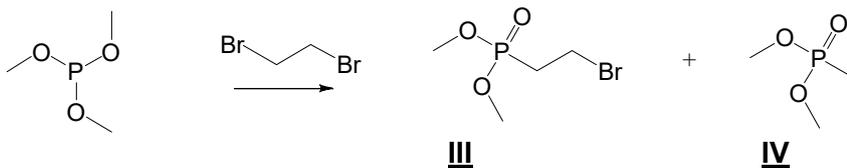


Abb. 8 Herstellung von Dimethyl (2-bromomethyl)phosphonat

Das o.g. Nebenprodukt **IV** entsteht durch die sekundäre Reaktion von gebildeten Methylbromid mit dem Ausgangsstoff und die Geschwindigkeitskonstante ist deutlich größer als jene für die erwünschte Kondensation mit 1,2-Dibromethan. Man erhält auf diese Weise nahezu eine 1:1-Mischung aus **III** und **IV**.

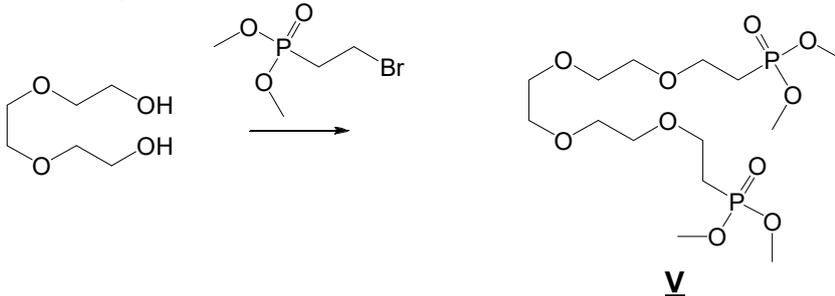


Abb. 9 Herstellung von Bis(dimethoxyphosphorylethyl)triethylglycoether

Für die Umsetzung des Triisopropylphosphits mit dem Glycoetherdibromid ist ein stöchiometrisches Verhältnis von 4:1 optimal. Man erzielt auf diese Weise nahezu 80% Ausbeute bezogen auf das Dibromid. In Butylmethylketon als Lösungsmittel erhält man durch Reaktion bei 80°C das Lithiumsalz, welches durch Umkristallisation aus Aceton / Ether gereinigt werden sollte.

Im Gegensatz zu den Carboxylaten (851 und 864B) sind diese Lithiumdiphosphonate in einem breiten Spektrum aprotischer Lösungsmittel leicht löslich, so dass auch die Kombination mit lichterhärtenden Monomeren möglich war.

Als Alternative zu den Carboxylaten (JSD851 und JSD864B) wurden diese glycolbasierten Diphosphonsäureester hergestellt. Durch die stufenweise Hydrolyse der Phosphonsäureester wurden mono- und dibasige Anionen der komplexen Lithiumsalze **III** hergestellt (SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 27(18), 3151-3161 (1997)).

Die kostengünstigste Methode, das Glycol mit Phosphortribromid in das Dibromderivat zu überführen, stellt zugleich das Verfahren mit der höheren Ausbeute dar.

Ein Äquivalent des Glycoletherdibromids wird mit vier Äquivalenten Triisopropylphosphit zum Diphosphonsäureester umgesetzt. Dessen Hydrolyse mit LiBr liefert das Mono- (**III**) bzw. Dilithiumsalz (**IV**).

Vorzugsweise benutzt man hierfür Butylmethylketon oder Pinakolon als Lösungsmittel. Für die Reaktion mit dem Lithiumbromid sind mindestens 4 h Reaktionszeit bei $\geq 100^\circ\text{C}$ notwendig. Die Reinigung durch Umkristallisation aus Aceton / Ether gelang bei RT nicht. Das Mono-Li-Salz ist offenbar bei RT nicht kristallin. Das Di-Li-Salz ließ sich nicht wasserfrei isolieren. Für die Entwässerung wurde eine Umkristallisation in Gegenwart von 2,2-Dimethoxypropan untersucht.

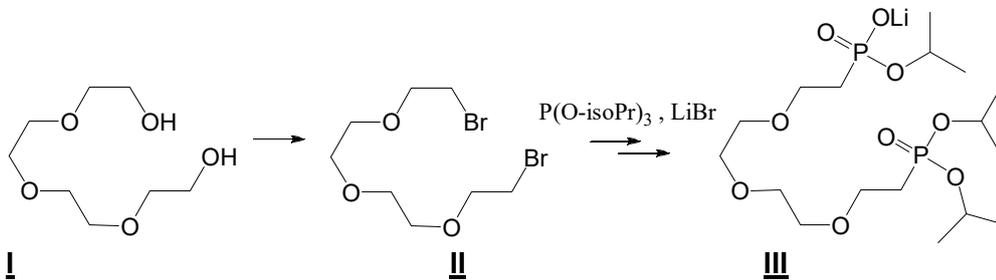


Abb. 10 Herstellung des Monolithiumdiphosphonats

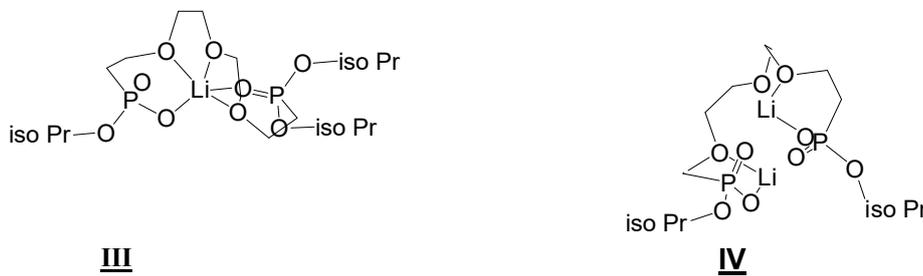


Abb. 11

Die Löslichkeit der Di-Li-Phosphonate ist überraschend geringer als jene der Monolithiumdiphosphonate. Es erschien sinnvoll, auch die Löslichkeit der dreibasigen Phosphonate zu untersuchen, da sich deren Asymmetrie positiv auf die Löslichkeit auswirken sollte. Die Aufarbeitung und Isolierung erforderte strikten Wasserausschluss.

Als eine weitere Gruppe von lacktechnisch applizierbaren Elektrolytmaterialien wurden Dioxaborine hergestellt. Als Koordinationspolymere in Form ihrer Lithiumsalze sind diese Verbindungen in polaren Lösungsmitteln ausreichend löslich. Hierbei stellt das Poly[1,3,2]dioxaborol (JSD922) mit 6,56% Lithium ein Material mit besonders hoher Ladungsträgerdichte dar. Das aromatische Pendant (JSD924) stellt ein redoxaktives Material dar, welches durch Ausbildung einer Electrolyte-Interphase als Anodenschutz fungieren kann.

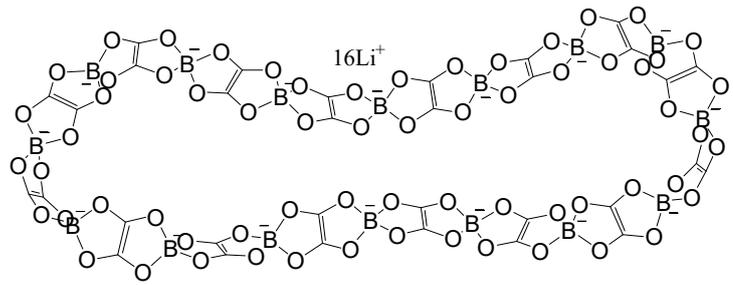
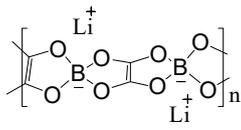


Abb. 12 JSD922 Elektrolyt

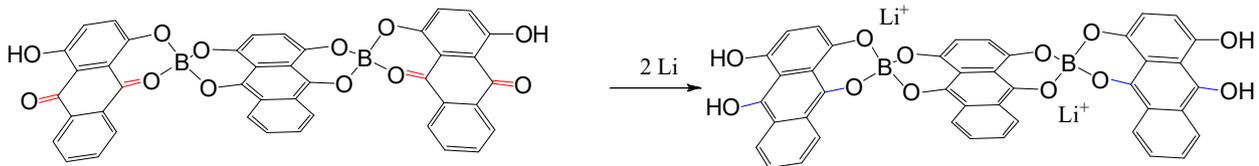


Abb. 13 JSD924 Aktivmaterial
Minuspole (Anodenmaterial)

Materialien für die Elektropolymerisation

Die Syntheseplanung zur Herstellung von elektropolymerisierbaren thiophenanelierten Kronenethern erforderte einige Anpassungen, um eine spätere Skalierbarkeit zu ermöglichen. Völlig unproblematisch war die Herstellung der Thiophengrundkörper. Die Veretherung gelang allerdings nur im kleinen Maßstab nach dem Mitsunobu-Mechanismus. Aber der Einsatz der hierfür erforderlichen Reagentien ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht sinnvoll.

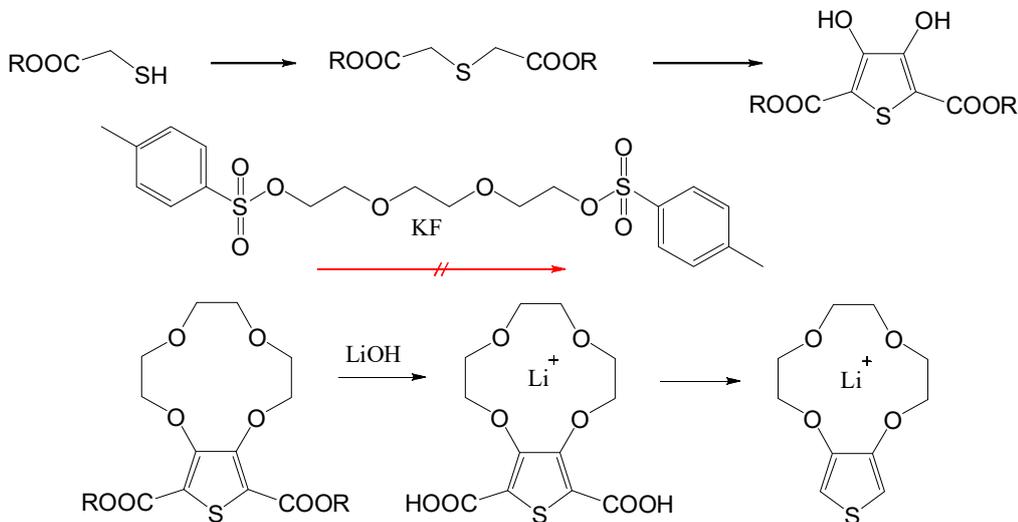


Abb. 14 Williamson

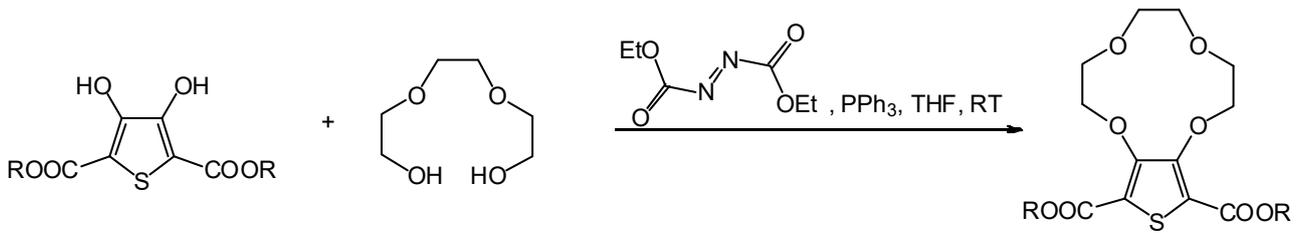


Abb. 15 Mitsunobu

Weiterhin untersuchen wir die Substituierbarkeit von Indolocarbazolen, die für eine Applikation durch Elektropolymerisation geeignet sind.

Die systematische Untersuchung zur Herstellung von Bipyrrolen erfolgte parallel auch durch das IAP in Potsdam.

Variante A

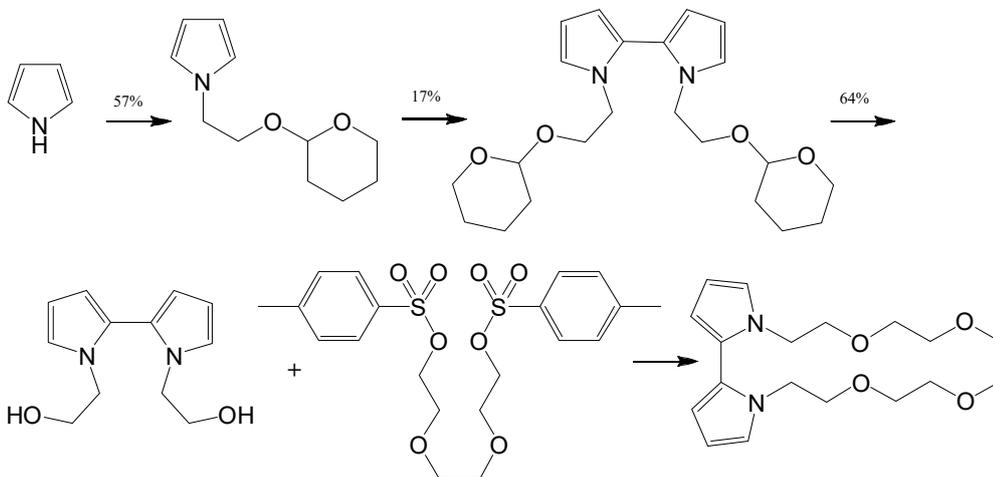
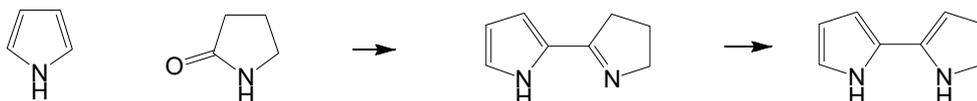


Abb. 16 JSD819

In Zusammenarbeit mit dem IAP wurde für das unsubstituierte Bipyrrrol ein einfacher Zugang gefunden. Gleichzeitig wurde dort auch die Herstellung der Kronenether mit unterschiedlichen Ringgrößen untersucht.

Variante B



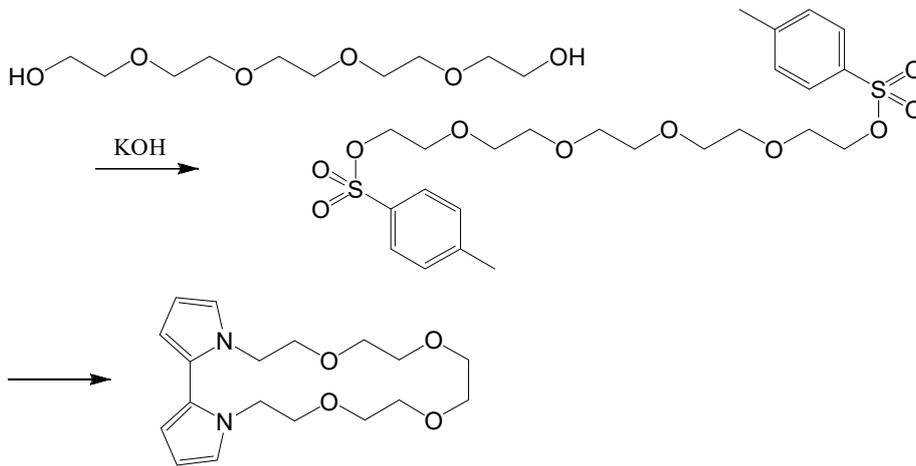


Abb. 17 JSD819 / JSD861B

Weiterhin wurde auch an der Herstellung von elektropolymerisierbaren thiophenanelierten Kronenethern gearbeitet. Für die Herstellung der Thiophengrundkörper sind die Voraussetzungen der späteren Skalierbarkeit gut.

Gegenstand weiterer Untersuchungen waren substituierte Indolocarbazole und Bis(benzoimidazol-2-yl)thiophene, die für eine Applikation durch Elektropolymerisation geeignet sind.

Für die Herstellung der Kronenether JSD861 war für die Ethersynthese die Deprotonierung des Bipyrrrolgrundkörpers erforderlich, wobei das Bipyrrrol unter diesen Bedingungen offenbar sehr instabil ist. Hinzu kommt, dass sich auch kettenförmige Polymere bilden können. Deshalb wurde zusätzlich damit begonnen, alkylsubstituierte Pyrrole aus dem entsprechenden Amin bzw. Aminoalkohol herzustellen.

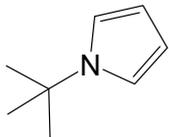


Abb. 18 JSD885

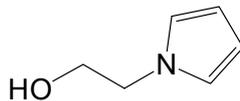


Abb. 19 JSD868

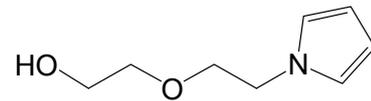


Abb. 20 JSD880

Die resultierenden N-(2-Alkoxy)pyrrole sind gegenüber Luft und Basen deutlich unempfindlicher als Bipyrrrol.

Diese Vorgehensweise lässt auch größeren Spielraum für die Ringgröße des Kronenethers (bis O₇) zu, wenn man die ökonomisch akzeptable Verfügbarkeit für das Glycol bis Pentaethylenglycol und für den Aminoalkohol bis 2-(2-Aminoethoxy)ethanol zu Grunde legt.

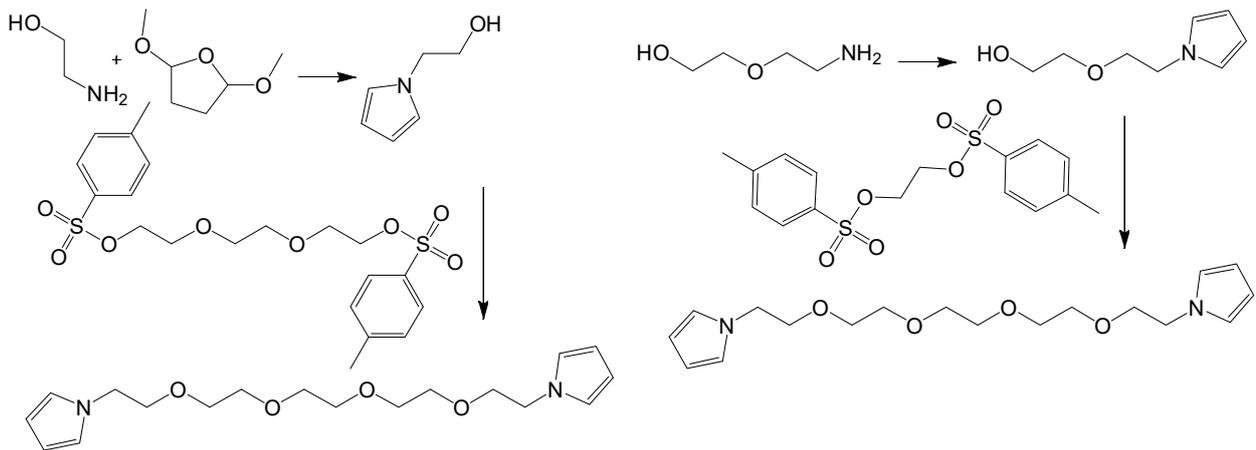


Abb. 21 JSD871

Die Herstellung des linearen dipyrrolsubstituierten Glycolethers ist deutlich einfacher in höheren Ausbeuten zu realisieren und dessen Elektropolymerisation kann prinzipiell den identischen Kronenether liefern.

Durch die fehlende Festlegung der Kronenetherstruktur über das Bipyrrol besteht theoretisch die Möglichkeit, dass sich durch die Elektropolymerisation zahlreiche isomere Strukturen bilden (Abb. 22).

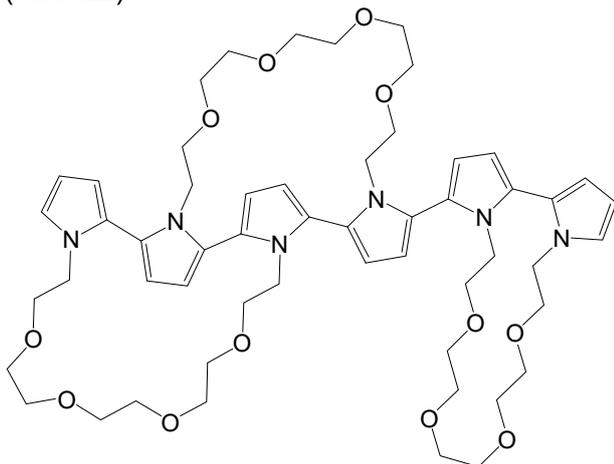


Abb. 22 Isomere Strukturen durch Elektropolymerisation von zweifach pyrrolsubstituierten Glycolen

In Gegenwart von Li-Ionen nehmen wir an, dass durch die Templatewirkung und die Erhöhung der Beweglichkeit der Kronenetherstruktur die Ausbildung der angestrebten Idealstruktur (Abb. 23) und die Ausbildung von Ionenkanälen erleichtert wird, wenn anstelle der Bipyrroleinheit nur zweifach pyrrolsubstituierte Glycole eingesetzt werden. Ziel war eine bessere Anbindung an das Wirtsgitter der Aktivmaterialien und die Ausbildung einer geordneten Übergangsschicht (Solid Electrolyte Interface).

Die Elektropolymerisation der Vorstufen, des unsubstituierten Pyrrols und verschiedener Alkylpyrrole in einer Polymermatrix wurde von der HS Osnabrück untersucht.

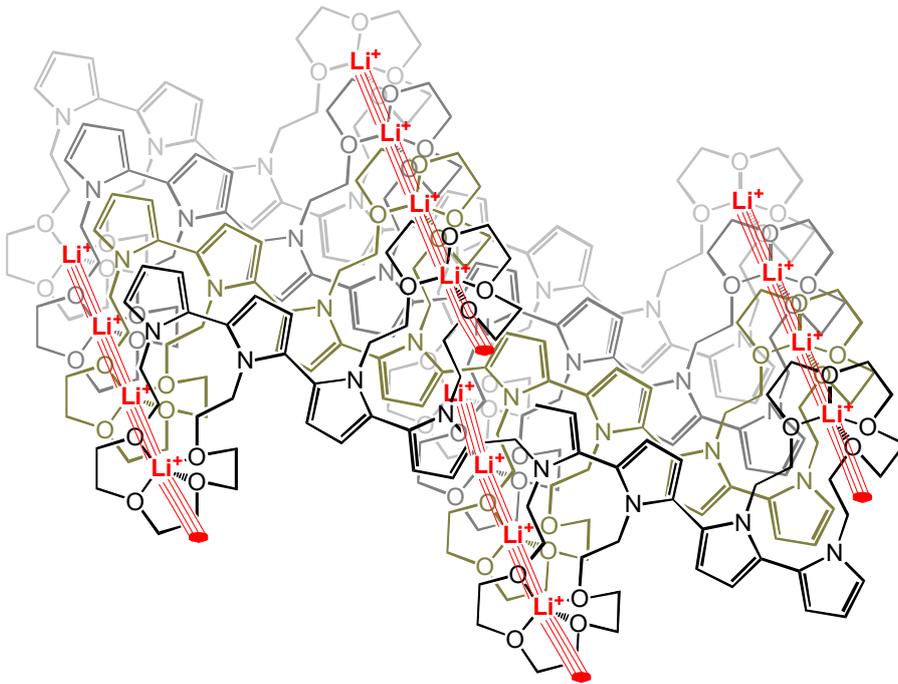


Abb. 23 Ausbildung von Ionenkanälen in Kronenetherstruktur

Es ist wünschenswert das Gegenion in die Polymerstruktur einzubinden, um die Ladung zu delokalisieren und damit der elektrostatischen Verminderung der Ionenbeweglichkeit entgegenzuwirken.

Weitere Untersuchungen zu deprotonierbaren Materialien für die Elektropolymerisation konzentrierten sich auf die 6,5'-Biimidazo[2,1-b]thiazole **I** und **II** und deren Grundkörper.

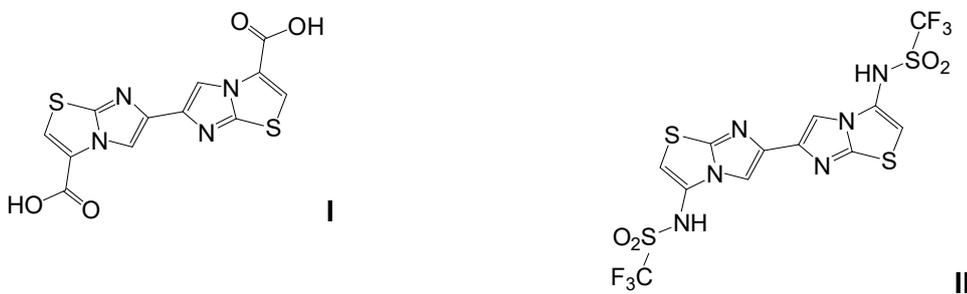


Abb. 24 Neue Materialien, die als Li-Salze eingesetzt werden sollen

Die Versuche zum Bipyrrrol-substituierten Kronenether wurden wegen dessen Instabilität aufgegeben. Das offenkettige Dipyrrolderivat gemäß JSD905 sollte aber in ähnlicher Weise geeignet sein, durch Elektropolymerisation Strukturen mit Ionenkanälen auszubilden.

N-Alkyl-substituierte Pyrrole sind, wie bereits gezeigt werden konnte, leicht unter milden Bedingungen aus dem entsprechenden Amin bzw. Aminoalkohol herzustellen. Deshalb wurden Versuche zur Synthese der erforderlichen Diaminoglycoether unternommen. Der Spacer zum Pyrrol wird um eine Methylengruppe länger, wenn man den Glycoether durch Cyanoethylierung funktionalisiert.

Die Reduktion der Nitrilgruppen ist allerdings komplizierter als erwartet. Zunächst wurde die katalytische Reduktion mit Wasserstoff a) erprobt. In Gegenwart von Raney-Nickel wird der Katalysator relativ rasch deaktiviert und als Hauptprodukt wird überraschend das sekundäre cyclische Amin erhalten. Für Mononitrile ist bekannt, dass die Reduktion in Gegenwart von Cobaltborid mit Natriumborhydrid in Methanol b) und mit Wasserstoff c) hohe Ausbeuten ermöglicht. Für das Dinitril waren auch diese Methoden nicht geeignet. Ebenso wenig gelingt die Reduktion mit Na in Ethanol d) nach Bouveault-Blanc.

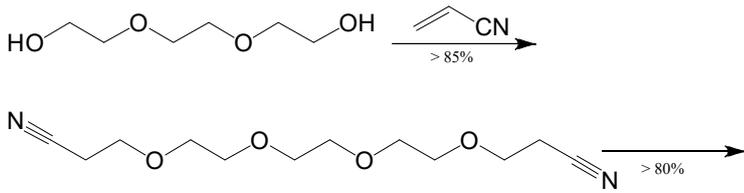


Abb. 25 JSD905A (Cyanethylierung)

Diese zahlreichen Untersuchungen zur Herstellung der offenkettigen Dipyrrolderivate wie JSD905 über den Weg der Reduktion der Nitrilstufe wurden durchgeführt, da wir das Potential durch Elektropolymerisation Strukturen mit Ionenkanälen zu erhalten als sehr hoch einschätzen.

- a) Hydrierung über Raney-Ni
- b) Reduktion mit $\text{NaBH}_4 / \text{Co}_2\text{B}$
- c) Hydrierung über Co_2B
- d) Reduktion mit Natrium in EtOH
- e) Reduktion mit LiAlH_4 in THF

Von den fünf getesteten Verfahren ist lediglich die Variante e) ansatzweise geeignet, neben dem cyclischen sekundären Amin nennenswerte Anteile des offenkettigen primären Diamins zu liefern. Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ist ein kostenintensives Verfahren. Dies bezieht sich auf das Reduktionsmittel selbst, aber auch auf das wasserfreie THF bzw. den Ether. Auch die Aufarbeitung ist aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit des Reaktionsprodukts relativ kompliziert.

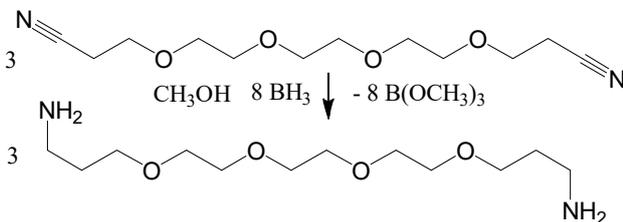


Abb. 26 JSD905B (Nitrilreduktion)

Im Hinblick auf eine ökonomisch akzeptable Skalierbarkeit erscheint dieser Weg dennoch geeignet, da der Schritt zum Pyrrol im wässrigen Medium mit guten Ausbeuten gelingt, wobei einige Optimierungsansätze nicht abschließend untersucht werden konnten.

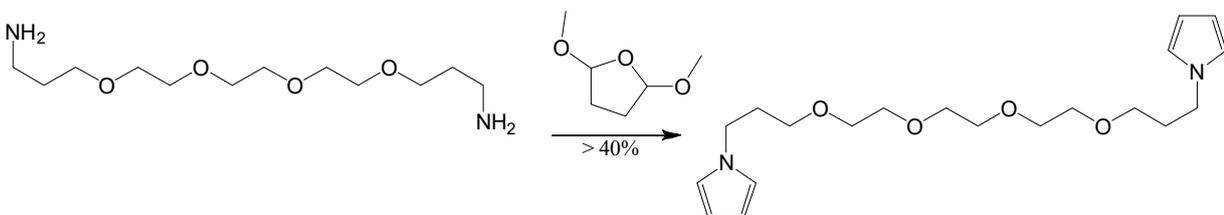


Abb. 27 JSD905C (Clauson-Kaas-Reaktion)

Als eine weitere elektropolymerisierbare Verbindung wurde ein Sulfonamid auf Basis von Taurin, das bei einer Jahresproduktion von über 10000 Tonnen auch gut verfügbar ist, untersucht. Hierbei wird bei geschützter Aminogruppe zunächst das 2-Pyridylamid hergestellt

und die Aminogruppe wieder nach der Clauson-Kaas-Methode zum Pyrrol umgesetzt. Daraus wird mit Lithiummethoxid das wasserfreie Lithiumsalz gewonnen. Dieses Salz zeigt auch eine hohe Löslichkeit in aprotischen Lösungsmitteln und löst u.a. auch in den Pyrrol-substituierten Glycolethern.

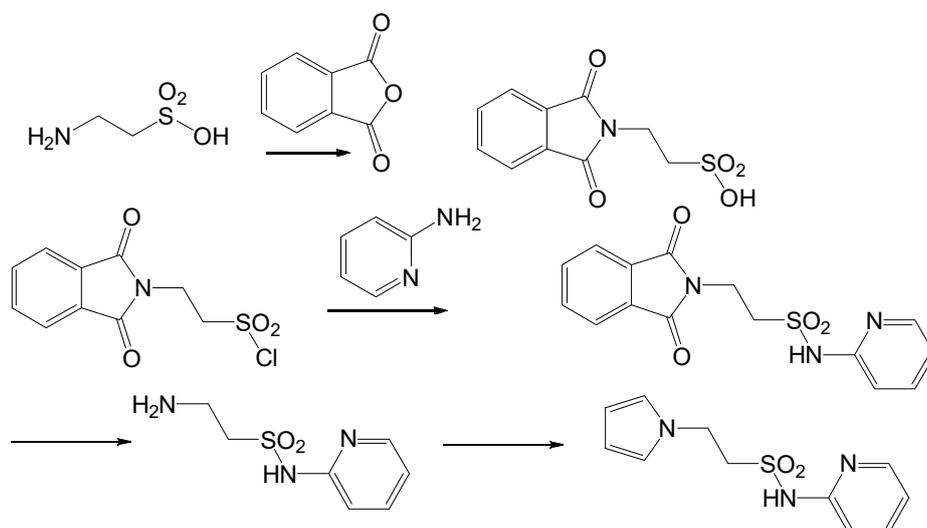


Abb. 28 Herstellung von N-(Pyridin-2-yl)-2-(pyrrol-1-yl)ethansulfonamid aus Taurin

Damit gelingt es, das Gegenion (Anion) bereits in die Polymerstruktur einzubinden. Dem liegt die Überlegung zu Grunde, dass hierdurch die Ladung des Gegenions über das Polymer hinweg delokalisiert wird und die Ionenbeweglichkeit innerhalb der Ionenkanäle für die Lithiumionen steigt. Dieses Salz soll auch als Leitsalz bei der Elektropolymerisation der Pyrrol-substituierten Glycolether eingesetzt werden und hierbei auch selbst elektropolymerisieren. Bei Tests zur Elektropolymerisation dieses Li-salzes wurde beobachtet, dass dessen Reduktion an ITO-Elektroden reversibel einen braun-schwarzen Belag ergibt. Diese Reduktion findet auch in Gegenwart von Sauerstoff statt und ist vollständig reversibel.

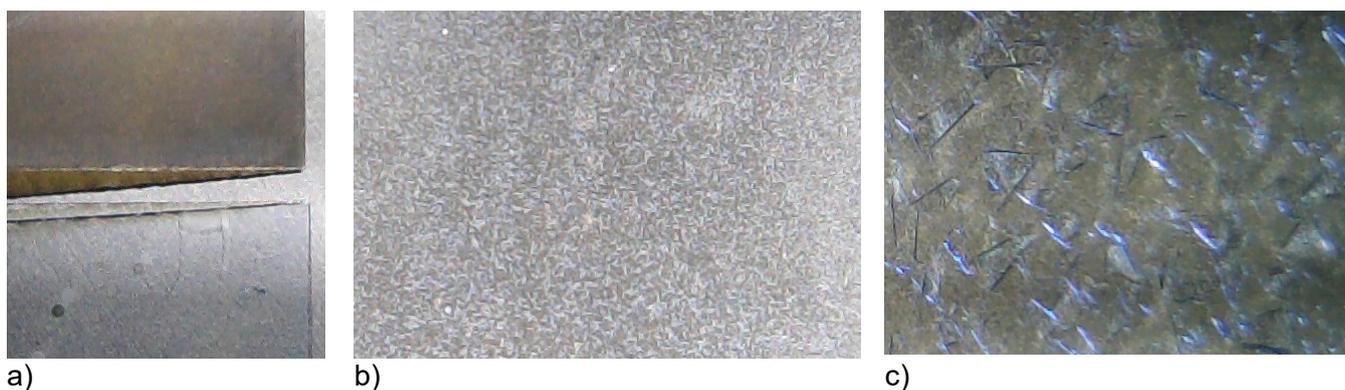


Abb. 29 Elektroreduktion

In Abb. 29a sieht man oberhalb den braunen Belag, der sich nach Polaritätswechsel ohne Trübung wieder farblos in Acetonitril löst.

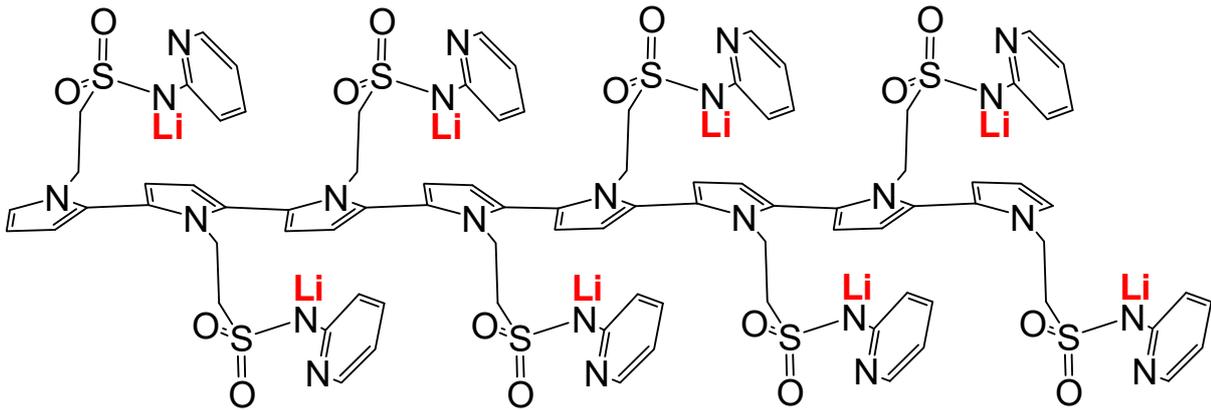


Abb. 30 **Elektropolymerisation**

Durch die **oxidative** Polymerisation sollte sich hingegen irreversibel der oben dargestellte polymere Elektrolyt bilden. Die Untersuchungen unserer Projektpartner (HS Osnabrück) fanden in DMF auch nur einen Reduktionspeak bei ca. $-1,8$ Volt.

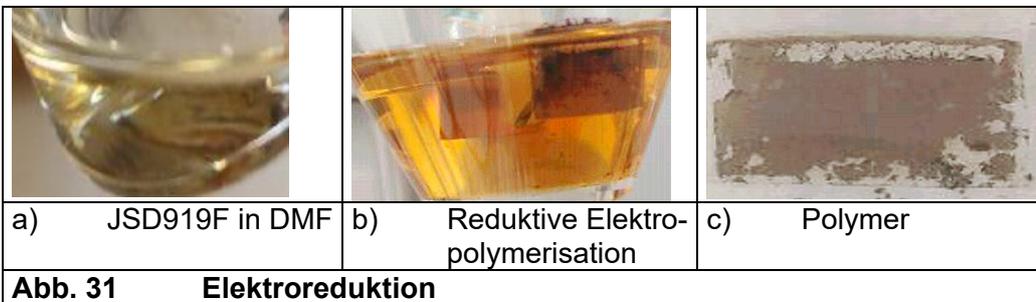


Abb. 31 **Elektroreduktion**

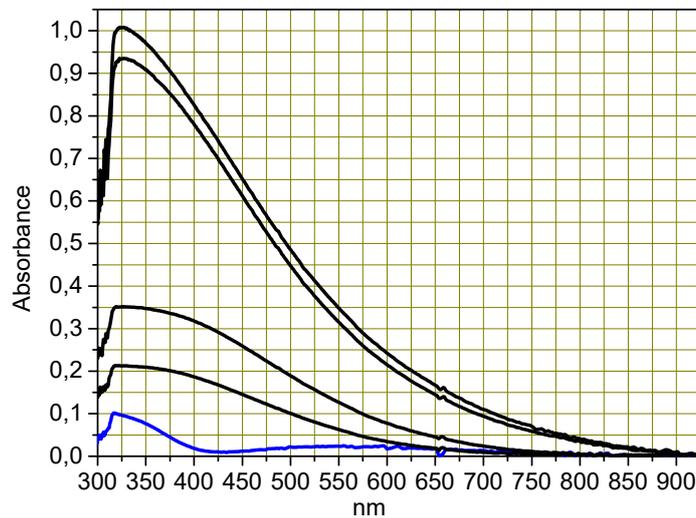
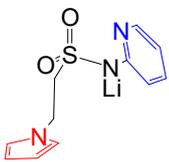


Abb. 32 **Spektrale Veränderung bei der Elektroreduktion von JSD910F**

Weiterhin wurde aus 2-(2-(Pyrrol-1-yl)ethoxy)ethanol, dass wie andere N-Alkyl-substituierte Pyrrole leicht unter milden Bedingungen aus dem entsprechenden Amin bzw. Aminoalkohol herzustellen ist, und aus Bis(2-(2-bromethoxy)ethyl)ether (Abb. 10) der pyrrolsubstituierte Glycoether JSD919 hergestellt. Dessen destillative Reinigung gelang nicht, so dass bisher nur chromatographisch gereinigte Proben vorliegen. Das Rohprodukt enthält die Zielstruktur nur zu

einem Anteil von 35%. Daneben sind noch 35% vom 2-(2-(Pyrrol-1-yl)ethoxy)ethanol und 30% Kronenether bzw. Polymer enthalten.

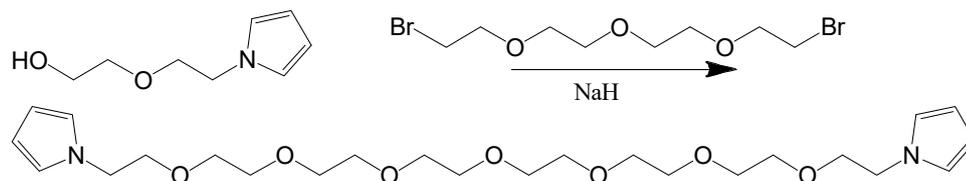


Abb. 33 Herstellung von 1,23-Di(pyrrol-1-yl)-3,6,9,12,15,18,21-heptaooxatricosan JSD919

Dieses Syntheseverfahren ist universell auf die gesamte homologe Reihe der dipyrrolsubstituierten Glycolether anwendbar (Abb. 32)

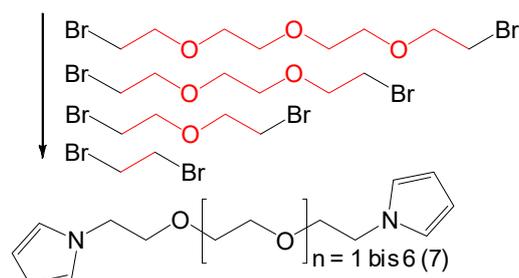


Abb. 34

2. Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die Anteile der verschiedenen Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind in Abbildung dargestellt. Hierbei wird deutlich, dass der mit Abstand größte Teil der Kosten durch Personalausgaben entstanden ist.

Die Ausgaben entsprachen zu fast 100% dem Finanzierungsplan, was sowohl die Förder- als auch die Eigenmittel betrifft.

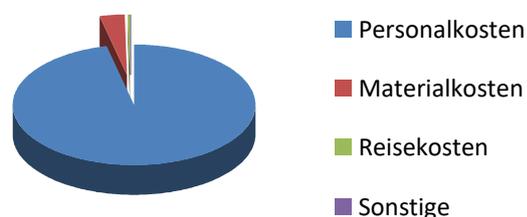


Abb.35: Anteile der Finanzierungspositionen an den Gesamtausgaben

3. Referenzen

[1]Journal of Solid State Electrochemistry 17 (2013) 2551–2557 | Inorg. Chem. 2011, 50, 1089–1097

[2]ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (30), pp 16625–16631 | ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (2), pp 1351–1359 | ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (6), pp 3868–3873 | Adv. Eng. Mater. 10 (2008) 775–787 | Analytica Chimica Acta (2016), 910, 45-52 | Angewandte Chemie (1986), 98, (5), 444-6 | Annu. Rev. Mater. Res. 2013 43 503-525 | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 57(1924)1449-53 | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 29 (2) (1896) 1168–1175 | Bull. Chem. Soc. Jpn. 62 (1989) 838 | Bulletin of the Korean Chemical Society (1994), 15, (8), 608-10 | Chem. Eur. J. 2002, 8, No. 7 1682-1693 | Chem. Rev. 2016, 116, 140–162 | Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2003), (9), 1044-1045 | Chemical Communications (Cambridge, United

Kingdom) (2005), (9), 1218-1220 | *Chemische Berichte* (1966), 99, (6), 1973-83 | *Dalton Trans.*, 2017, 46, 1439-1448 | *Dalton Transactions* (2004), (7), 1061-1072 | DE1276048B | DE3637665A1 | DE69836501T3 | *Electrochimica Acta* 1973, Vol. 18, pp. 771-779 | *Electrochimica Acta* (2015), 170, 218-228 | *Electrochimica Acta* (2016), 190, 313-321 | EP1135376B1 | EP1544203A1 | EP1544203A1 | EP2750237A1 | EP2764916A1 | *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014_3252-3258 | *European Journal of Inorganic Chemistry* (2009), (20), 2981-2993 | *European Journal of Medicinal Chemistry* 108 (2016) 28-38 | *Helvetica Chimica Acta* (1964), 47, (8), 2211-17 | *Helvetica Chimica Acta* (1971), 54, (2), 609-24 | *Inorg. Chem.* 2016, 55, 7425-7431 | *Inorg. Chem.*, 1984, 23 (8), pp 1009-1016 | *Inorganic Chemistry*, Vol. 28, No. 18, 1989 3499 | *International Journal of Hydrogen Energy* (2016), Ahead of Print | *Ionics* (2016), 22, (2), 173-184 | *J. AM. CHEM. SOC.* 2008, 130, 10656-10661 | *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74 (17), pp 4260-4262 | *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (20), pp 6914-6915 | *J. Electrochem. Soc.*-1993-Ohzuku-2490-8 | *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, Vol. 26, pp. 1543 to 155 | *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 2139-2150 | *J. Phys. Chem. A*, 2016, 120 (29), pp 5773-5790 | *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 7856-7864 | *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (5), pp 2570-2579 | *Journal of Applied Polymer Science* (2013), 127, (1), 257-260 | *Journal of Electroanalytical Chemistry* (2016), 767, 49-55 | *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* (1967), 29, (1), 269-71 | *Journal of Polymer Science, Part A_ Polymer Chemistry* (2009), 47, (12), 2985-2995 | *Journal of Power Sources* (2015), 283, 125-131 | *Journal of Power Sources* 273 (2015) 110-117 | *Journal of the Chemical Society* (1942), 726-7 | *Journal of the Iranian Chemical Society* (2015), 12, (3), 427-432 | *Liebigs Annalen der Chemie*, (4), 397-9 (1990) | *Macromolecular Bioscience* (2007), 7, (8), 975-986 | *Nature Materials* 14 (2015) 1026-1031 | *NATURE NANOTECHNOLOGY VOL 6 MAY 2011* 277 | *New J. Chem.*, 2016,40, 3036-3039 | *Organometallics* 2012, 31, 4302-4308 | *Polymer Journal* (1994) 26, 509-212 | *RSC Adv.*, 2014, 4, 33301-33306 | *Russian Journal of Coordination Chemistry* (2010), 36, (3), 161-169 | *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2011, Vol. 47, No. 9, pp. 1310-1312 | *Russian Journal of Organic Chemistry*, Vol. 37, No. 4, 2001, pp. 5473551 | *Surface and Coatings Technology* (2016), 288, 62-68 | *Synthetic Metals* (1997), 85, (1-3), 1457-1458 | *Synthetic Metals* (2002), 131, (1-3), 149-160 | *Tetrahedron* 72 (2016) 396-399 | *Tetrahedron Letters* 52 (2011) 2823-2825 | WO9507555A1 |

[3]Acc. Chem. Res. 2018, 51, 265–272 | Acc. Chem. Res. 2018, 51, 80–88 | ACS Energy Lett., 2016, 1 (4), pp 678–682 | ACS Energy Lett., 2018, 3, pp 20–27 | ACS Sustainable Chem. Eng. 2018, 6, 2961–2968 | Acta Crystallographica, Section B_Structural Crystallography and Crystal Chemistry (1981), B37, (3), 697-9 | Analyst, 1991,116, 135-140 | Angew. Chem. 2014, 126, 2854 – 2867_Perowskit als Lichtabsorptionsmaterial_ein Durchbruch | Angewandte73(1961)520-525 | Applied Surface Science (2018), 427, (Part_A), 931-941 | Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (1963), 296, 456-67 | Bulletin of the Chemical Society of Japan (1957), 30, 455-8 | Chem. Pharm. Bull. 51(12) 1423—1425 (2003) | Chem. Rev. 2016, 116, 140–162_bachman | Chem. Rev., 2017, 117 (4), pp 3479–3716 | ChemCatChem (2014), 6, (2), 473-478 | DE10325243A1 | DE19633027A1 | Electrochemical Energy Reviews 2(2019)1–28 | Electrochimica Acta (2017), 249, 43-51 | Electrochimica Acta 174 (2015) 753–761 | Electrochimica Acta 175 (2015) 18–34 | EP0069926A1 | Ionics (2009) 15_27–33 | Ionics (2016), 22, (11), 2095-2102 | J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 2168–2171 | J. Heterocyclic Chem., 00, 00 (2018)_Synthesis of Sulfapyrimidine Derivatives | J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 17251 | J. Phys. Chem. C 2019, 123, 17686–17694 | J. Phys. Chem.1996100166531-6542 | Johnson Matthey Technol. Rev., 2015, 59, (1), 4–13 | Journal of Electroceramics (2017), 38, (2-4), 142-156 | Journal of Polymer Science, Polymer Symposia (1967), No. 16, (Pt. 3), 1365-74 | Journal of Power Sources 273 (2015) 966-980 | Journal of Solid State Electrochemistry (2017), 21, (7), 1879-1905 | Journal of The Electrochemical Society, 164 (2) A128-A136 (2017) | Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 56 (1999) 579-586 | Macromol. Rapid Commun. 2008, 29, 1672–1678 | Molecules 2011, 16, 1981-1986 | One-Shot Multiple Borylation toward BN-Doped Nanographenes Journal of the American Chemical Society (2017), Ahead of Print. | Org. Biomol. Chem., 2017, 15, 9293–9296 | Pharmazie (1985), 40, (1), 30-3 | Phys.Chem.Chem.Phys., 2017, 19, 3307 | Polymer 192 (2020) 122300 | Russian Chemical Reviews, 51 (1982) 457-468 | Sci. Repts. Saitama Univ. Volume Ser. A. Issue 3 Pages 211-22 Journal 1960 | Solid State Ionics (2018), 318, 19-26 | Stephen_Hull_2004_Rep._Prog._Phys._67_R05 | Sulfur Reports, 22_3(2001)277-296 | US8492035B2 | WO2019236904A1 | ACS Omega 2020, 5, 6, 2531–2540 | Adv. Energy Mater. 2016, 6, 1501590 | Adv. Energy Mater. 2020, 1902783 | Adv. Mater. Interfaces 2020, 2001020 | Batteries& Supercaps 2019, 2, 213–223 | Chem. Eur. J. 2020, 26, 1720 | Chem. Rev_10.1021_acs.chemrev.9b00427 | Chem. Soc. Rev., 2020,49, 2140-2195 | Chemistry (2020), 26, (8), 1720-1736 | DE4000608A1 | Inorg. Chem. 2011, 50, 1089–1097 | J. Phys. Energy 2 (2020) 032008 | Journal of Applied Electrochemistry 29 (1999) 1053-1061 | Journal of Power Sources 482 (2021) 228949 | Journal of Power Sources 92 (2001) 50-55 | Journal of Solid State Electrochemistry 17 (2013) 2551–2557 | Materials 2020, 13, 2488 | Research, vol. 2020, Article ID 2969510 | US2019260073A1 | WO2019017994A1 |

[4]Electrochimica Acta 210 (2016) 773–782 | J. Electrochem. Sci. Eng. 8(1) (2018) 3-37 | JACS 92, (13), 1970, 4046 | Journal of Chemical Physics (2009), 131, (6), 064906_1-064906_5 | Materials Chemistry and Physics 112 (2008) 617–623 | Ruggli_et_al-1946-Helvetica_Chimica_Acta(1) |

[5]Analyst, 1991,116, 135-140 | Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 4682 –4685 | Chem. Commun., 2017, 53, 6899 | J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (37), pp 11976–11983 | J. Org. Chem., 2004, 69 (19), pp 6404–6412 | Tetrahedron Letters (1996), 37, (18), 3133-3136 | Aust. J. Chem., 1991, 44, 323-330 | Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters (2009), 19, (12), 3333-3338 | Chem. Eur. J. 2003, 9, No. 2 449-455 | Chem. Mater. 2002, 14, 3607-3614 | ChemBerichte101(1968)41-50 | J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 67-72 | J. Org. Chem. 1984, 49, 1481-1487 | J. Org. Chem., 2004, 69 (19), pp 6404–6412 | J. Org. Chem., 2017, 82 (13), pp 6904–6912 | JACS 1962, V84, P2178-81 | Journal of the Chemical Society (1963), 359-66 | Journal of the Chemical Society (1964), 3315-22 | Liebigs Ann. Chem. 762, 62-72 (1972) | Org. Lett., 2009, 11 (1), pp 77–79 | Synlett (1994), (3), 211-12 | Synthesis 1991-789-792 | Tetrahedron 61 (2005) 7304–7316 | Tetrahedron Letters 11 (1968) 4317-4319 | Tetrahedron. Vol 28. (1972) 5197-5205 | Wissenschaft. Zeitschr. 8 (1966) 22-25 | Wissenschaft. Zeitschr. 8 (1966) 22-25B |

[6]American Chemical Society, 61, 2013-17; 1939 | Chem. Commun., 2014, 50, 4934 | Chem. Eur. J. 2014, 20, 542 – 548_Thottempudi_et_al | Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2005), (9), 1218-1220 | Crystal Growth & Design (2012), 12(5), 2485-2494 | CrystEngComm (2000), No pp. given, Article No. 15 1-3 | Dalton Transactions (2016), 45, (23), 9608-9620 | Inorg. Chem., 2007, 46 (16), pp 6261–6270 | J. Am. Chem. Soc., 1997, 119 (50), pp 12136–12141 | J. Am. Chem. Soc., 2002, 124 (32), pp 9498–9509 | J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 (47), pp 14394–14403 | J. Am. Chem. Soc., 2016, 138 (34), pp 10738–10741 | JOURNAL OF CHEMICAL RESEARCH 2010 75-79 | Journal of the American Chemical Society, 52, 2118-25; 1930 | Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1 (2002), (3), 315-319 | Liebigs Annalen der Chemie (1988), (4), 337-41 | Molecules 2015, 20, 14522-14532 | Molecules 2016, 21, 596 | Organic & Biomolecular Chemistry (2011), 9, (13), 4850-4855 |

Polyhedron 79 (2014) 1–15 | Synthetic Metals 162 (2012) 2267– 2276 | Tetrahedron 69 (2013) 4176-4184 | Tetrahedron Letters 54 (2013) 3075–3078 | WARBURTON (1957)1011-1020 |

[7]ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (44), pp 38950–38958 | Acta Chemica Scandinavica (1947-1973) (1969), 23, (3), 952-6 | Acta Chemica Scandinavica (1960), 16, 155-8 | Acta Polym., 46(1995)124–129 | Acta Polymer., 46, 124-129 (1995) | ActaChemScand1998-52-1275 | ANTICANCER RESEARCH 27_1437-1448 (2007) | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1908), 41, 2399-2411 | Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1915), 48, 1069-77 | Bioorganic & Medicinal Chemistry (2012), 20, (14), 4451-4461 | Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 838-844 (1989) | Bull. Korean Chem. Soc. 2006, 27, 1910 | Bulletin of the Chemical Society of Japan 61(1988)3026-3028 | Chem Heterocycl Compd 12(1976)1077 | Chem. Ber., 101(1968)1933–1939 | Chem. Ber., 111(1978)770–779 | Chem. Ber., 121(1988)573–575 | Chem. Ber., 98(1965)3571–3577 | Chem. Ber., 99 2039–2051 | Chem. Ber., 99(1966)1002–1007 | Chem. Ber., 99(1966)2712–2715 | Chem. Ber., 99(1966)94–100 | CHEM. COMMUN. , 2002, 2498–2499 | Chem. Commun. 2002, 2690 | Chem. Commun., 2017,53, 1546 | Chem. Mater. 1995, 7, 1315-1324 | Chem. Mater., 1998, 10 (8), pp 2167–2176 | Chem. Rev. 2009, 109, 2551–2651 | Chem. Rev. 2012, 112, 1650–1680 | Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2017), 53, (21), 3030-3033 | Chemische Berichte (1951), 84, 463-8 | Chemische Berichte (1975), 108, (2), 576-81 | Chemische Berichte (1980), 113, (2), 750-6 | Chemisches Zentralblatt1498-1500 | DE102017113282A1 | DE1923260A1 | DE2721465A1 | E. Benary, Ber., 1910, 43, 1943 | E. Benary, Ber., 1913, 46 2103–2107 | EP0032748A1 | European Journal of Medicinal Chemistry 129 (2017) 310-324 | European Journal of Medicinal Chemistry 140 (2017) 465-493 | Guthrie, Honeyman, J. Chem. Soc. 1959, 853-854 | Helvetica Chimica Acta (1977), 60, (4), 1256-61 | Heterocycles (1999), 50, (1), 277-282 | Hoppe-Seyler's Zeitschrift fuer Physiologische Chemie, 306 (1956) 49-55 | J. Org. Chem., Vol. 38, No. 20, 1973 3615-3617 | J Org Chem 26(1961)2522–2524 | J. Am. Chem. Soc., 1957, 79 (13), p 3610 | J. Ind. Eng. Chem., Vol.10, No. 5, (2004) 864-867 | J. Mater. Chem., 1999, 9, 2139–2150 | J. Mater. Chem., 2003, 13, 27-33 | J. Med. Chem. 2006, 49, 864-871 | J. Org. Chem. , 1945, 10 (5), pp 381–385 | J. Org. Chem., 1962, 27 (11), pp 3888–3890 | J. Org. Chem., Vol. 38, No. 9, 1973 pp. 1652-1657 | J. Phys. Chem. B 2012, 116, 4575–4583 | J. Phys. Chem. C 2016, 120, 13, 7421-7427 | J. Phys. Chem. C, 2018, 122 (6), pp 3201–3210 | J. Prakt. Chem., 316(1974)169–172 | J. Prakt. Chem., 36(1967)50–72 | JACS87(1965)1739 | JOC27(1962)2466 | Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) (1961), 14, 158-63 | Journal of Alloys and Compounds (2018), 742, 868-876. | Journal of Colloid and Interface Science 466 (2016) 413–424 | Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 1441–1446 | Journal of Materials Chemistry A_ Materials for Energy and Sustainability (2015), 3, (41), 20541-20546 | Journal of Molecular Structure (2005), 744-747, 551-556 | Journal of Molecular Structure, 147 (1986) 307-314 | Journal of Organic Chemistry (1973), 38(20), 3615-17 | Journal of Organic Chemistry (1992), 57(17), 4654-8 | Journal of Sulfur Chemistry (2006), 27, (5), 401-407_A new synthesis of highly functionalized thiophene 1 1 dioxide derivatives | Journal of Sulfur Chemistry (2013), 34(6), 627-637 | Journal of the American Chemical Society (1950), 72, 2856-9 | Journal of the American Chemical Society (1951)73, 3305-8 | Journal of the Chemical Society Organic (1967), (15), 1443-4 | Journal of the Chemical Society (1957), 2624-30 | Journal of the Chemical Society (1965), (April), 2651-4 | Journal of the Chemical Society B Physical Organic (1967), (6), 616-21 | Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2_Physical Organic Chemistry (1972-1999) (1982), (3), 295-9 | Journal of the Chinese Chemical Society, 2011, 58, 884-892 | Justus Liebigs Annalen der Chemie (1907), 351, 390-420 | Org. Lett. 2017, 19, 10, 2718-2721 | Organic Preparations and Procedures (1970), 2, (2), 83-7 | Organic Preparations and Procedures International, 15(1983)152-153 | Phosphorus and Sulfur and the Related Elements (1983), 14, (2), 211-23 | Phys.Chem.Chem.Phys., 2017, 19, 10264 | Polymer Reviews, 50_3, 340-384_The Morphology of Poly 3 4 Ethylenedioxythiophene | Russian Chemical Reviews (2006), 75, (12), 1015-1048 | Talanta 40(1993)1313-1324 | Tetrahedron 65 (2009) 3711–3716 | Tetrahedron Letters 47 (2006) 3521–3523 | Tetrahedron Letters 57 (2016) 2608–2611 | US4421761A(1) | US4421761A | WO9619482A1 |

[8]Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (1909), 42, 1908-22 | Can. J. Chem. Vol. 93, 2015 181-195 | Chem. Commun., 2014,50, 4934 | Chemical Physics Letters 595–596 (2014) 167–170 | Chemische Berichte (1966), 99, (9), 2931-6_Beyer_et_al | Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol. 30, No. 7, 1994, 745-761_Moiseev | Dyes and Pigments (2016), 128, 89-95 | Dyes and Pigments 128 (2016) 89-95 | Eur. J. Inorg. Chem., 2015_4935–4945 | Helvetica Chimica Acta (1944), 27, 969-70 | Heterocycles (1997), 45, (5), 875-888 | J Heterocyclic Chem., 34, 1291 (1997) | J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (47), pp 17052–17053 | J. Chem. Soc., 1937,0, 361-364 | J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1989,0, 643-648 | J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1992,0, 2029-2032 | J. Med. Chem. 2005, 48, 3085-3089 | J. Med. Chem. 2014, 57, 6458–6467 | J.HeterocyclicChem32_4(1995)1405-1407 | Macromolecules 1981,14, 915-920 | Mendeleev Commun., 2015, 25, 336–338 | Moldenhauer_et_al-1953-

Justus_Liebigs_Annalen_der_Chemie | Monatshefte für Chemie 128, 1051-1060 (1997) | New Journal of Chemistry (2009), 33, (6), 1368-1373 | Org. Lett. 2016, 18, 3070–3073 | Organic Preparations and Procedures International (2006), 38, (5), 495-500 | Smart Materials and Structures (2012), 21, (2), 025019_1-025019_8 | Tetrahedron Letters (1990), 31, (11), 1539-42 | Tetrahedron Letters 47 (2006) 8147–8150 |

[9]Chem. Eur. J. 2009, 15, 5482 – 5490 | DE102011004379A1 | DE19654492A1 | DE19808088A1 | J. Phys. Chem. A, 2009, 113 (46), pp 13023–13028 | Organic Electronics (2016), 34, 237-245 |

[10]ACS Appl. Mater. Interfaces, 2017, 9 (23), pp 20010–20019 | Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 4682–4685 | Applied Physics Letters (2017), 110, (17), 173902_1-173902_3 | Chem. Commun., 2017, 53, 6899 | Chem. Mater., 2017, 29 (10), pp 4401–4410 | Cryst. Growth Des., 2016, 16 (12), pp 6729–6733 | CrystEngComm (2014), 16, (45), 10512-10518 | J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (37), pp 11976–11983 | J. Phys. Chem. B, 2012, 116 (15), pp 4575–4583 | Journal of Polymer Science, Part A_Polymer Chemistry (2015), 53, (23), 2786-2793 | Macromolecules 2008, 41, 3919-3924 | Macromolecules, 2008, 41 (11), pp 3919–3924 | Tetrahedron Letters (1996), 37, (18), 3133-3136 |

[11]Aust. J. Chem. 2016, 69, 8-11 | J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 14128–14135 |

[12]Acta Polym., 46(1995)124–129 | Al-Roomi_et_al-Journal of Applied Polymer Science, Vol. 102, 3404–3412 (2006) | Bioconjugate Chem. 2005, 16, 458-464 | Bruson, Herman Alexander_Journal of the American Chemical Society 1943, V65, P23-27 | Bull. Chem. Soc. Jpn., 62, 838-844 (1989) | Bull. Korean Chem. Soc. 2006, 27, 1910 | CHEM. COMMUN. , 2002, 2498–2499 | Chem. Commun. 2002, 2690 | Chem. Mater., 1998, 10 (8), pp 2167–2176 | Chem. Rev. 2009, 109, 2551–2651 | DE3244900A1 | Journal of Organic Chemistry 1961, V26, P2677-81 | Journal of Polymer Science, Part A_Polymer Chemistry (2018), 56, (7), 714-723 | J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. 2 1990 321-327 | J. Mater. Chem., 1999, 9, 2139–2150 | J. Phys. Chem. B 2012, 116, 4575–4583 | jo01052a530 | Journal de la Societe Chimique de Tunisie (2005), 7, (2), 205-207 | Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 1441–1446 | Justus Liebigs Annalen der Chemie (1958), 614, 176-98 | Molecules 2011, 16, 1981-1986 | Org. Lett., 2009, 11 (19), pp 4290–4293 | Solid State Ionics 11 (1983) 91-95 | Tetrahedron Letters 52 (2011) 2823–2825 | Uhlig-1958-Chemische_Berichte | Uhlig-1960-Chemische_Berichte | US3600401A | Z.Naturforsch. 47b, 614-624 (1992) | Z.Naturforsch. 47b, 614-624 (1992)B |

[13]ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8 (42), pp 28615–28623 | art3A10.10072Fs12274-017-1763-4 | Asian Journal of Chemistry (2013), 25, (1), 501-504 | Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 52(4)_656-65, 1919 | Canadian Journal of Chemistry (1982), 60, (18), 2295-312 | Crown ethers- Lithium Electrolyte Interface on TiO2 | Crown Ether-Li-electrolyte solution Allen Pauric J Phy Chem 2016 | Fan_et_al-2018-Advanced_Energy_Materials | J. Am. Chem. Soc., 2009, 131 (11), pp 3858–3859 | J. Mater. Chem., 1999, 9, 1465–1469 | Journal of Power Sources (2015), 279, 28-35 | Org. Lett. 2017, 19, 3596–3599 | Organic Preparations and Procedures International (2005), 37, (6), 589-594 | Synlett (2009), (14), 2245-2248 | Synthesis (2003), (13), 1959-1961 | Tetrahedron Vol. 19(1963)161-167 |

[14]ACS Catal. 2017, 7, 2848–2852 | Advanced Functional Materials (2009), 19, (18), 2888-2895 | Advances in Carbohydrate Chemistry Volume 15, 1961, Pages 159-200 | Archives of toxicology (1984), 55, (1), 47-54 | Asian Journal of Chemistry (2013), 25, (1), 501-504 | Ber. Dtsch. Chem. Ges. B1931, 64, 975. | Bioorganic & Medicinal Chemistry 13 (2005) 5104–5112 | Bull. Chem. Soc. JP 41(1968)1068-1073 | Bull. Chem. Soc. JP 60(1987)1981-1983 | Catalysis Today 44 (1998) 277-283 | Chem. Ber. 122 (1989) 129-131_Dieck_et_al | Chem. Mater. 2007, 19, 2364-2371 | Chem. Rev. 104, 421–428 (1971) | Chemical & Pharmaceutical Bulletin (1960), 8, 588-91 | Chemiker-Zeitung (1980), 104(10), 283-286 | ChemSusChem (2018), 11, (11), 1829-1837_Ricciardi_et_al | DE1259890B | DE2312996A1(1) | DE3751532T2 | Doklady Akademii Nauk SSSR, 91 (1953) 269-70 | Electrochim. Acta, 38 (1993), pp. 2481-2484 | Electrochimica Acta 54 (2009) 1333–1338 | Energy Fuels 2013, 27, 467–477 | EP2157088A1 | GB583307A | Heterocycles (1987), 25, (1), 213-16 | J. AM. CHEM. SOC. 2003, 125, 13646-13647 | J. Am. Chem. Soc. 56_2(1934)487 | J. Am. Chem. Soc.708 (1948) 2666-2667 | J. Biol. Chem.-1946-Mead-465-73 | J. CHEM. SOC. PERKIN TRANS. 11 1988 833-838 | J. Chem. Soc., 1922 2376-2381 | J. Chem. Soc., 1938, 1498-1500 | J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1990, 321-327 | J. Ind. Eng. Chem., Vol.10, No. 5, (2004) 864-867 | J. Med. Chem. 1999, 42, 4281-4291 4281 | J. Med. Chem. 2010, 53, 2390–2400 | J. Med. Chem., 2010, 53 (6), pp 2390–2400 | J. Org. Chem. 1980, 45, 4573-4582 | J. Org. Chem. 1985, 50, 5598-5604 | J. Org. Chem. 1998, 63, 14, 4570–4571 | J. Org. Chem. 2007, 72,

9395-9397 | J. Org. Chem. 64 (1999) 4572-4573 | J. Org. Chem., Vol. 40, No. 19, 1975 2724-2728 | JACS62(1940)P2099-2102 | Journal fuer Praktische Chemie (Leipzig) (1896), 54, (2), 66-87 | Journal of Applied Polymer Science (2008), 108, (4), 2707-2711 | Journal of Chemical Education 53 (1976) 618-622 | Journal of Electroanalytical Chemistry (1998), 453, (1-2), 139-149 | Journal of Electroanalytical Chemistry, 362 (1993) 291-294 | Journal of Materials Chemistry (1999), 9, (5), 1065-1070 | Journal of the American Chemical Society 1947, 69, 6, 1393-1401 | Journal of the American Chemical Society 1943, V65, P23-7 | Journal of the Electrochemical Society (1998), 145, (12), 4110-4119 | Journal of Applied Polymer Science 121 (2011) 2818–2827 | J Phys Chem1997-101B-5698-1 | Lieser_et_al-Chemische Berichte (1951), 84, 4-12 | Mousty_et_al-Electroanalysis (2001), 13, (3), 186-190 | Org. Lett., 2014, 16 (10), pp 2720–2723 | Organic Chemistry_ A Series of Monographs Volume 34, 1977, Pages 209-247_oxidation-and-reduction-of-the-pyrrole-ring | Organic Syntheses, Coll. Vol. 3, p.93 (1955); Vol. 27, p.3 (1947) | Organic Syntheses, Coll. Vol. 6, p.662 (1988); Vol. 57, p.33 (1977) | OrgChemFrontiers2014-1-391-1 | OrgChemFrontiers2014-1-391-SI | Physical Chemistry Chemical Physics (2017), 19, (41), 28302-28312 | Polymer Composites (2009), 30, (5), 597-602 | Pure and Applied Chemistry (1998), 70, (6), 1253-1257 | Res. Chem. Intermed., Vol. 34, No. 1, pp. 93–101 (2008) | RSC Adv., 2013, 3, 2035–2042 | Solid State Ionics (1988), 28-30, (Pt. 2), 1192-6 | SYNTHESIS 2003, No. 17, pp 2689–2694 | SYNTHESIS 2004, No. 12, pp 1951–1954 | Synthesis 2009, No. 6, 980–984 | SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 23(1), 15-22 (1993) | Synthetic Metals Volume 46, Issue 1, January 1992, Pages 53-69 | Tetrahedron 57 (2001) 2103-2108 | Tetrahedron Letters 26 (1979) 2407 - 2410 | Tetrahedron Letters 47 (2006) 799–801 | Tetrahedron Letters No.46, pp 4017-4019, 1969. | Tetrahedron Vol. 51 pp. 59-66, 1995 | Tetrahedron Volume 21, Issue 9, 1965, Pages 2611-2616 | Tetrahedron Volume 49, Issue 13, 26 March 1993, Pages 2655-2675 | Tetrahedron Volume 50, Issue 10, 7 March 1994, Pages 3273-3296 | US2649474A | US2853510A | US9988385 | Journal of Polymer Science_ Part A_ Polymer Chemistry, Vol. 42, 1658–1667 (2004) |

[15]Bioorganic & Medicinal Chemistry (2007), 15, (14), 4841-4856 | Bioorganic & Medicinal Chemistry (2007), 15, (22), 7108-7115 | Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) (2006), (35), 3714-3716 | J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13126–13129 | J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 449-454 | Journal of Organic Chemistry, 64(18), 6870-6873; 1999 | Russian Journal of Organic Chemistry (2012), 48, (10), 1345-1352 | Tetrahedron (1993), 49, (33), 7337-52 | Tetrahedron (1997), 53, (20), 6937-6958 |

[16]Haupt_et_al-2006-Heteroatom_Chemistry | Hwahak Konghak (2014), 52, (2), 187-190_Simple_synthesis_of_Biphosphonates_with_Excellent_Flameproofing_Properties | J. Am. Chem. Soc. 1949, 71, 6, 2259-2260 | J. Chem. Soc., 1947, 1465-1467 | J. Chem. Soc., 1955, 3092-3094 | J. Mater. Chem. A, 2018, 6, 10990 | J. Mater. Chem. B, 2014, 2, 4640 | J. Org. Chem. 1988, 53, 2268-2274 | J. Phys. Chem. B 1998, 102, 6152-6160 | Journal of Heterocyclic Chemistry (1990), 27, (2), 347-9 | Lüttringhaus_et_al_Annalen der Chemie, Justus Liebigs (1958), 613, 185-98 | Maier-Helvetica Chimica Acta (1971), 54, (1), 275-7 | Maier-HELVETICA CHIMICA ACTA .- Vol. 53, Fasc. 7 (1970) - Nr. 228_1940 | Progress in Polymer Science 35 (2010) 1078–1092 | Steroids (2006), 71, (10), 911-921 | SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 27(18), 3151-3161 (1997)_A Convenient Route for Monodealkylation of Diethyl Phosphonates | SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 28(23), 4317-4323 (1998) |

Karin Rauch

se ma Gesellschaft für Innovationen mbH