

# **Elektrodenmaterialien für organische Energiespeicher auf Basis elektrochemisch aktiver Polymere und Graphen**



**INAUGURALDISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

vorgelegt von

**Ion-Matei Lazar**  
aus Frankfurt a. M.

**2015**



Vorsitzender des Promotionsausschusses:

Prof. Dr. Stefan Weber

Referent:

Prof. Dr. Rolf Mülhaupt

Korreferent:

Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich

Datum der mündlichen Prüfung:

26.01.2016



Meiner Familie  
und Isabell



Die vorliegende Arbeit wurde von September 2012 bis Dezember 2015 am Freiburger Materialforschungszentrum und Institut für Makromolekulare Chemie der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Rolf Mülhaupt angefertigt. Den zahlreichen Personen die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben möchte ich im Folgenden herzlich danken.

Zunächst gilt mein Dank Prof. Dr. Rolf Mülhaupt, für die Bereitstellung eines interessanten Forschungsthemas, den zahlreichen Anregungen und dem nötigen wissenschaftlichen Freiraum diese umzusetzen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Dr. Christian Friedrich für die freundliche Übernahme des Korreferats und für das Näherbringen der Rheologie.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. Michael Sommer für das offene Ohr und die hilfreichen Ideen im Bereich der konjugierten Polymere bedanken.

Dr. Yi Thomann danke ich für die Anfertigung der AFM-Aufnahmen. Bei Dr. Ralf Thomann bedanke ich mich für die TEM-Aufnahmen und der Unterstützung bei den zahlreichen SEM-Messungen.

Ein besonderer Dank gilt meiner Auszubildenden Marigona Gashi. Ohne ihr Engagement und Durchhaltevermögen bei den präparativen Arbeiten wäre ein Großteil der Ergebnisse nicht möglich gewesen. Auch Danke für die Ordnung im Labor!

Weiterhin möchte ich mich bei der feinmechanischen Werkstatt – Alexander Rossel, Erik Bärmann und Sasha Fischer, für ein offenes Ohr bei Fragen rund um „grobe“ Arbeit und der Anfertigung von zahlreichen Spezialkonstruktionen bedanken, die sehr zum angenehmen Arbeiten im Labor beigetragen haben. Harald Bartholomae und Falk Schacht danke ich für die Behebung von elektronischen Problemen.

Besonderer Dank gilt Angelika Siegel für die zeitnahe Durchführung zahlreicherer Elementaranalysen. Ebenso möchte ich mich bei Andreas Warmbold für die BET-, TEM-, TGA- und DSC-Messungen bedanken. Auch gilt mein Dank Alfred Hasenhindl und Victor Hugo Pacheco Torres für die sämtliche NMR-Untersuchungen. Marina Hagios danke ich

zudem für die Durchführung der GPC-Messungen. Bei Sebastian Schütt bedanke ich mich für die XPS-Untersuchungen.

Bei Arpad Mihai Rostas (Prof. S. Weber) bedanke ich mich für die sehr gute Zusammenarbeit, seine große Motivation und die Durchführung zahlreicher ESR-Untersuchungen.

Meinen Bacheloranden Phillip Bendix und Paula Straub danke ich für motivierte Mitarbeit die einige Bereiche dieser Arbeit mit Leben gefüllt haben.

Martin Dold danke ich für die gemeinsame Lösung elektrochemischer Probleme. Ebenso gilt mein Dank Daniel Schiefer, Dr. Folke Tölle und Dr. Fabian Beckert für die anregenden fachlichen Gespräche.

Dr. Daniel Hoffman, Patrick Kasper, Martin Dold und Isabell Wiedle danke ich für das Korrekturlesen der vorliegenden Arbeit.

Bei Carmen Hermann, Steffi Kuhl, Aritina Illmann, Dr. Stefanie Meisen und Nicola Weis möchte ich mich für die hervorragende Unterstützung bei administrativen Problemen bedanken.

Dem gesamten Arbeitskreis Mülhaupt danke ich für die angenehme Atmosphäre, den zahlreichen Diskussionen und dem großen Zusammenhalt.

Bei meinen Bürokollegen Katrin, Höfi und Mark danke ich für die produktive Atmosphäre.

Jerry, Felix, Simon, Patrick, Jochen, Markus Mark & Martin danke ich für die teils hitzigen Auseinandersetzungen.

Auch Michi & Fabi, Höfi, Laura und Marigona danke ich für die schöne Zeit und zahlreichen Geschichten und schönen Erinnerungen.

Meinem altem Gatten Daniel Schiefer danke ich für die langjährige Freundschaft, der ein oder anderen Wette und einer gehörigen Portion Ehrgeiz und Ansporn.

Meinen Freiburgern Phillip & Valerie, Nikola, Raffael, Daniel, Thomas Danke ich für den einmaligen Zusammenhalt seit Tag eins, der nötigen Lernmotivation und der Abende auf dem Glühweinmarkt.

Danken möchte ich auch den Freunden aus dem Tennis- und Kegel-Verein Pascal, Mario und Stefan.

Bei Anne & Mo, Imad & Nadja und Richard & Nina bedanke ich mich für entspannte Zeiten und dem Hang zur Perfektion.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Teilen und Generationen meiner Familie die mir immer tatkräftig zur Seite standen und ohne die das Studium und diese Arbeit kaum möglich gewesen wären. Meiner Mutter Gaby danke ich für den jahrelangen Zusammenhalt. Ebenso meinem Vater Dan für viele schöne Momente. Auch möchte ich mich bei meinen Großeltern Änne & Walter, sowie Clarisse & Dorio und Agga & Werner für die nötige Unterstützung und zahlreichen Anregungen bedanken, die nötig waren diese Arbeit auf die Beine zu stellen. Meiner Schwester gilt großer Dank auch wenn sie Chemie schnellstmöglich abgewählt hat. Den neuen Teilen der Familie, insbesondere Winni, Valen & Johanna und den Wiedles' Angelika, Michelle & Uli danke ich für die großartige Bereicherung der letzten Jahre und für das was noch kommen mag.

Isabell danke ich für den uneingeschränkten Rückhalt, genug Humor und dafür dass sie mir ein Gefühl der Geborgenheit gibt, wie es kein zweiter vermag. Danke!



“Öffne dich, dann öffnet sich die Welt”



## Veröffentlichungen

1. I.-M. Lazar, T. Nathan-Walleiser, M. Fabritius, F. J. Tölle, Q. Xia, B. Bruchmann, S. S. Venkataraman, M. G. Schwab, R. Mülhaupt: 3D Micro-Extrusion of Graphene-based Active Electrodes: Towards High-Rate AC Line Filtering Performance Electrochemical Capacitors, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 4706 – 4716.

## Posterpräsentationen

1. I.-M. Lazar, M. Dold, R. Mülhaupt: Metal, binder and conducting agent free graphene based electrodes for EDLC, *Tag der Forschung*, Freiburg, **4.07.2014**

## Vorträge

1. I.-M. Lazar, R. Mülhaupt: Synthese, Charakterisierung und Formgebung von „All-Organic-Batteries“, *Seminar des AK Mülhaupt*, Freiburg, **29.05.2013**

1. I.-M. Lazar, R. Mülhaupt: Darstellung und Formgebung von organischen Energiespeichersystemen, *Seminar des AK Mülhaupt*, Freiburg, **30.07.2014**

1. I.-M. Lazar, R. Mülhaupt: Nitroxylradikale als Energiespeicher und direkte C-H Arylierung von P3HT auf Kohlenstoff, *Seminar des AK Mülhaupt*, Freiburg, **11.02.2015**

1. I.-M. Lazar, R. Mülhaupt: Redoxaktive Polymere auf Basis von Hydroxamsäuren und Diels-Alder vermittelte Funktionalisierung von Graphen, *Seminar des AK Mülhaupt*, Freiburg, **23.12.2015**



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
1.1 Batterien und Kondensatoren .....	2
1.2 Organische Batterie .....	3
1.3 Kondensatoren auf Basis konjugierter, leitfähiger Polymere.....	8
1.3.1 Struktur und Eigenschaften von P3HT .....	9
1.3.2 Synthesemöglichkeiten von P3HT .....	11
1.3.3 Polymerisation von P3HT durch direkte C-H-Arylierung .....	11
1.3.4 Kovalente Anbindung von P3HT an Kohlenstoffmaterialien .....	13
1.4 Leitfähigkeitszusätze auf Kohlenstoffbasis.....	14
1.4.1 Graphen .....	14
1.4.2 Darstellung (funktioneller) Graphene.....	15
1.5 Exfolierung von Graphit in Dispersion (DG).....	16
1.6 Thermische und chemische Reduktion von Graphitoxid .....	18
1.7 Vermahlung und mechano-chemische Funktionalisierung von Graphit in der Kugelmühle (MG) .....	20
1.8 Funktionalisierung von Graphen <i>via</i> Diels-Alder-Reaktion .....	25
<b>2 Aufgabenstellung .....</b>	<b>27</b>
2.1 Neue Anodenmaterialien für ORBs auf Basis von Hydroxamsäuren .....	27
2.2 Funktionalisierung von Graphen <i>via</i> Diels-Alder Reaktion mit redoxaktiven Dienophilen .....	28
2.3 <i>In-situ</i> Anbindung von P3HT an Graphen .....	30
<b>3 Neue Anodenmaterialien auf Basis von N-Oxy-Radikalen auf Hydroxamsäuren .....</b>	<b>32</b>
3.1 Synthese und Charakterisierung von N- <i>tert</i> -Butyl-N-hydroxy-methacrylamid.....	33

3.2	Polymerisation und Charakterisierung von TBHMA .....	35
3.2.1	Schützen des Monomers.....	35
3.2.2	Polymerisation von TBOMA-SEM.....	36
3.2.3	Fazit & Ausblick .....	38
<b>4</b>	<b>Diels-Alder vermittelte Anbindung von redoxaktiven Dienen an Graphen .....</b>	<b>40</b>
4.1	Darstellung von Graphen in Dispersion.....	40
4.2	Diels-Alder-Umsetzung von Maleinimid mit Graphen .....	48
4.3	Synthese eines TEMPO substituierten Maleinimids.....	50
4.3.1	ESR-Messungen von TEMPO-MI .....	53
4.3.2	Cyclovoltammetrische Messungen von TEMPO-MI.....	55
4.4	Reaktion von TEMPO-MI mit DG .....	56
4.4.1	Dispersionsstabilitätstest der Reaktion von TEMPO-MI mit DG.....	59
4.4.2	EA Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG.....	60
4.4.3	ESR Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG.....	61
4.4.4	CV-Messungen von DG-TEMPO-MI.....	64
4.5	Synthese eines Phenoxyyl funktionalisierten Dienophils .....	65
4.6	Reaktion von DBPh-MI mit DG .....	69
4.7	Fazit & Ausblick .....	70
<b>5</b>	<b><i>In-situ</i> Anbindung von P3HT an Graphen.....</b>	<b>71</b>
5.1	Vermahlung von Graphit in Anwesenheit von Iod .....	71
5.2	Thermische Reduktion von Graphitoxid.....	76
5.3	Polymerisation von 2-Br-3-HT in Gegenwart von MG, MGI, TRGO und DG.....	77
5.4	Charakterisierung der mit P3HT funktionalisierten Graphene .....	81
5.4.1	Bestimmung des Anteils an P3HT .....	81
5.5	Charakterisierung von freiem P3HT .....	86
5.6	Mechanische Charakterisierung der Graphen-P3HT-Filme .....	90
5.7	Elektrochemische Charakterisierung der Graphen-P3HT-Filme .....	94

5.8	Fazit & Ausblick .....	96
<b>6</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion .....</b>	<b>98</b>
6.1	Darstellung eines neuen redoxaktiven Polymers für Anoden in organischen Batterien .....	98
6.2	Anbindung von redoxaktiven Dienophilen an Graphen <i>via</i> Diels-Alder-Chemie ...	102
6.2.1	Scherinduzierte Exfolierung von Graphit in Dispersion .....	103
6.2.2	Diels-Alder-Reaktion von Graphen und Maleinimid .....	104
6.2.3	Darstellung redoxaktiver Maleinimid-Derivate.....	105
6.2.4	Diels-Alder-Reaktion von Graphen mit redoxaktiven Maleinsäureimid-Derivaten .....	107
6.3	<i>In-situ</i> Anbindung von P3HT an Graphen .....	112
6.3.1	Darstellung der Graphenmaterialien.....	113
6.3.2	Polymerisation von P3HT in Gegenwart der Kohlenstoffmaterialien.....	114
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>121</b>
7.1	Kommerzielle Chemikalien.....	121
7.2	Präparativer Teil .....	123
7.2.1	Darstellung unterschiedlicher Graphen Dispersionen .....	123
7.2.2	Darstellung von Thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO) .....	124
7.2.3	Darstellung unterschiedlicher Mühlengraphene (MG).....	125
7.2.4	Synthese von N-tert-butyl-N-hydroxy-methacrylamid (TBHMA) .....	126
7.2.5	Oxidation von N-tert-butyl-N-hydroxy-methacrylamid.....	127
7.2.6	Schützen von N-tert-Butyl-N-hydroxy-methacrylamid.....	127
7.2.7	Polymerisation von TBHMA-SEM .....	128
7.2.8	Entschützen und Oxidieren von P(TBOMA-SEM).....	129
7.2.9	Synthese von N-(2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin)-Maleinimid (TEMP-MI)	129
7.2.10	Oxidation von TEMP-MI .....	130
7.2.11	Synthese von 2,6-Di-tert-butyl-4-(hydroxyimino)cyclohexa-2,5-dienon ...	130

7.2.12	Synthese von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-anilin .....	131
7.2.13	Synthese von N-(2,6-Di-tert-butyl-phenoxy)-maleinimide (DBPhH-MI) ..	132
7.2.14	Oxidation von DBPhH-MI .....	133
7.2.15	Diels Alder Reaktionen an Graphit .....	133
7.2.16	Oxidation von DG-TEMPO-MI .....	134
7.2.17	Oxidation von DG-TBPhH-MI .....	134
7.2.18	Synthese von 3-Hexylthiophen <sup>[177]</sup> .....	135
7.2.19	Synthese von 2-Brom-3-hexylthiophen <sup>[178]</sup> .....	135
7.2.20	Synthese von mit P3HT funktionalisierten Graphene .....	136
7.3	Analytischer Teil .....	139
7.3.1	Elementaranalyse (EA) .....	139
7.3.2	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (DSC) .....	139
7.3.3	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) .....	139
7.3.4	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) .....	140
7.3.5	Gelpermeationschromatographie (GPC) .....	140
7.3.6	Dispersions- und Stabilitätsanalyse (LUMiSizer) .....	141
7.3.7	Thermogravimetrische Analyse (TGA) .....	141
7.3.8	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach <i>BRUNAUER, EMMETT</i> und <i>TELLER</i> (BET) .....	142
7.3.9	Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ ) .....	142
7.3.10	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	143
7.3.11	Rasterelektronenmikroskopie (SEM) .....	143
7.3.12	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) .....	143
7.3.13	Rasterkraftmikroskopie (AFM) .....	144
7.3.14	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) .....	144
7.3.15	Cyclovoltammetrie (CV) .....	144
7.3.16	Lade- und Entlade Messungen der Kondensatoren .....	145
7.3.17	Raman-Spektroskopie .....	146

7.3.18 Zug-Dehnung.....	146
<b>8 Kurzzusammenfassung .....</b>	<b>149</b>
<b>10 Lebenslauf.....</b>	<b>151</b>
<b>11 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>152</b>



## Abkürzungsverzeichnis

2-Br-3-HT	2-Brom-3-hexylthiophen
9-MA	9-Methylantracen
AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ARG	<i>Analytical reagent grade</i>
BET	<i>Brunauer, Emmett und Teller</i>
CB	<i>Carbon Black</i>
CNT	<i>Carbon nano tubes</i>
CV	Cyclovoltammetrie
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
DA	Diels-Alder
DArP	<i>direct arylation polymerization</i>
DBPh-MI	<i>N</i> -(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-phenol)-maleinimid
DBPhO-MI	<i>N</i> -(3,5-di- <i>tert</i> -butyl-phenoxy)-maleinimid
dest.	Destilliertes
DG	Dispersions Graphen
DMAc	Dimethylacetamid
DMBD	Dimethoxy-1,3-butadien
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
EA	Elementaranalyse
EDLC	<i>electrolytic double-layer capacitor</i>
EDX	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>
EG	Ethylenglykol
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
FG	Funktionalisiertes Graphen
F <sub>max</sub>	Maximale Spannung
GC	<i>Glassy Carbon</i>
Gew.-%	Gewichtsprozent
GO	Graphitoxid
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
H	<i>Head</i>

h	Stunde(n)
HH	Hochdruckhomogenisator
<i>I</i>	Strom
ID	Identifikation
IR	Infrarot
<i>K</i>	Korrekturfaktor
KFL	Graphit der Firma Kropfmühl
Li-Ionen Akku	Lithium-Ionen Akkumulator
LM	Lösungsmittel
m	Masse
<i>M</i>	Molare Masse
MA	Maleinsäureanhydrid
MCPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MeCN	Acetonitril
MG	Mühlengraphen
MGI	Iodiertes Mühlengraphen
MI	Maleinimid
min	Minute(n)
MLG	Multilayer Graphen
$M_n$	Zahlenmittleres Molekulargewicht
$M_w$	Gewichtsmittleres Molekulargewicht
$N_A$	Avogadrozahl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
OB	organische Batterien
OLED	<i>organic light emitting diode</i>
ORB	organische Radikal Batterien
P(TBOMA)	Poly-( <i>N</i> -tert-butyl- <i>N</i> -oxy-methacrylamid)
P3HT	Poly-3-hexyl-thiophen
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PMA	Poly(methacrylat)
PNB	Poly(norbornen)

PS	Poly(styrol)
PTFE	Polytetrafluorethylen
$Q$	Ladung
RDA	Retro-Diels-Alder
RR	Regioregularität
$R_s$	Oberflächenwiderstand
RT	Raumtemperatur
SAG	Sigma-Aldrich-Graphit
SEM	2-(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl
SEM	<i>Scanning electron microscope</i>
SEP	Standardelektrodenpotential
SGA	Graphit der Firma Kropfmühl
T	<i>Tail</i>
TBAFB	Tetrabutylamin-tetrafluoroborat
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl-ether
TBHMA	<i>N-tert</i> -Butyl- <i>N</i> -hydroxy-methacrylamid
TBOMA	<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -oxy-methacrylamid
$T_c$	Kristallisationstemperatur
TCNE	Tetracyanoethylen
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin- <i>N</i> -Oxy
TG	<i>Technical grade</i>
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
$T_m$	Schmelztemperatur
TMS	Tetramethylsilan
TRGO	Thermisch reduziertes Graphitoxid
$U$	Spannung
UV	Ultraviolett
vs	Versus
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
$\epsilon_{Max}$	Bruchdehnung
$\sigma$	Elektrischen Leitfähigkeit



# 1 Einleitung

In unserer heutigen, hochtechnisierten Gesellschaft sind wir auf eine dauerhafte Verfügbarkeit von Elektrizität angewiesen. Dabei helfen uns zunehmend auch portable Energiespeicher den Alltag zu meistern. Längst genießen wir schon zu Hause die Vorteile von einem schnurlosen Telefon oder einer elektrischen Zahnbürste und wollen möglichst auch unterwegs die gleichen Annehmlichkeiten genießen, über die wir in den eigenen vier Wänden verfügen. Diese Entwicklung schreitet unaufhaltsam voran und stellt die Forschung durch die zunehmende Miniaturisierung von Geräten<sup>[1]</sup> oder auch den Wunsch nach Unabhängigkeit von fossilen Brennstoffen und der damit verbundenen Speicherung von regenerativer Energie vor immer größere Probleme.<sup>[2,3]</sup> Die dazu nötigen Energiespeicher haben seit der ersten Vorstellung einer Batterie von Volta im Jahre 1801<sup>[4]</sup> enorme Fortschritte gemacht, müssen aber ständig hinsichtlich ihrer Leistung und Energiedichte verbessert werden, um mit dem Fortschreiten der Technik Schritt halten zu können. Ein wichtiger Meilenstein war die erste kommerzielle Nutzung der Lithium-Ionen Akkus, die Sony 1991 vorstellte.<sup>[5]</sup> Diese weisen eine herausragende Leistung und Energiedichte auf und machen die Entwicklung und Versorgung eines Großteils der heutigen portablen Geräte erst möglich. Sie sind allerdings auch keine Lösung für alle Speicherprobleme. Mit vergleichsweise hohen Preisen und Lithium als endlichem Rohstoff<sup>[6]</sup> lohnt sich der Einsatz beispielsweise für Hausspeicher von Solaranlagen nicht. Auch ist es schwer vorstellbar, dass die Lithiumvorräte ausreichen um alle Autos auf eine elektrische Energieversorgung umzustellen.<sup>[6]</sup> Aufgrund der vielen unterschiedlichen Anwendungsgebiete führt dies auch in der Forschung zu einer immer größeren Auffächerung und Spezialisierung hin zu maßgeschneiderten Energiespeichern. Trotz intensiver Forschung nach neuen Technologien und der ständigen Verbesserung bestehender Redoxsysteme wie Nickel-Cadmium, Zink-Mangan oder Bleiakkumulatoren<sup>[7]</sup> werden solch enorme Leistungssprünge vermisst, wie es bei der Einführung der Li-Ionen Akkus der Fall war.<sup>[8]</sup> Bereits 1980 gab es erste Versuche von Varta/BASF und Bridgestone/Seiko, der starken Abhängigkeit von Ressourcen entgegenzuwirken und Speicher auf Basis von Kunststoffen herzustellen.<sup>[9]</sup> Diese scheiterten jedoch an instabilen Zellspannungen.<sup>[10]</sup> Heute, über 30 Jahre und einen Nobelpreis für die Entdeckung leitfähiger Polymere<sup>[11][12]</sup> später, richtet sich der Blick der Forschung wieder auf dieses hochinteressante Gebiet und bringt vielversprechende Speichertypen zum Vorschein.<sup>[13]</sup>

## 1.1 Batterien und Kondensatoren

Heutige Energiespeicher können, mit Ausnahme einiger Überschneidungen, grob in zwei Klassen unterteilt werden: Kondensatoren und Batterien. Beide Systeme vereint ein Aufbau aus zwei gegenüberliegenden Elektroden, zwischen denen durch Anlegen einer Spannung ein Potentialunterschied hervorgerufen wird. Wird nun ein Verbraucher angeschlossen, versucht das System den Potentialunterschied wieder auszugleichen, was zu einem Stromfluss und einem Entladen der Elektroden führt. Der Potentialunterschied wird bei Kondensatoren durch elektrostatische Aufladung in *STERN*-Doppelschichten,<sup>[14]</sup> bei Batterien durch den Ablauf von chemischen Redoxprozessen herbeigeführt.<sup>[15]</sup> Dies ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

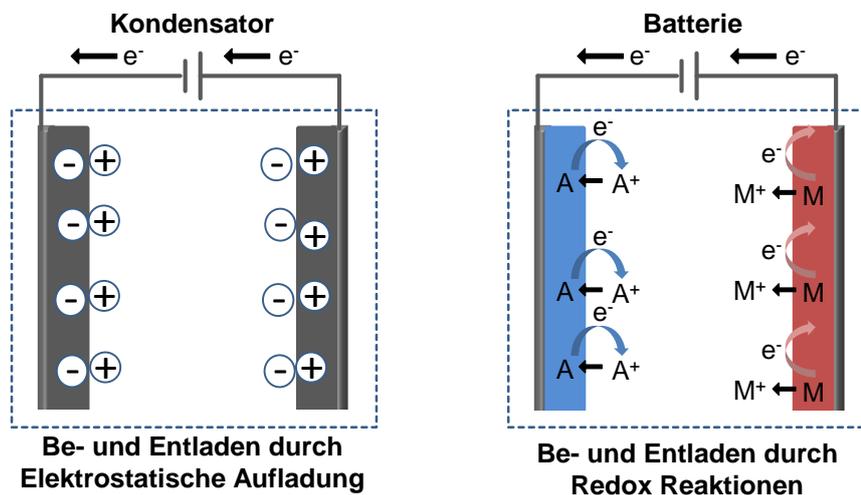


Abbildung 1: Schema eines Kondensators und einer Batterie.

Der Aufbau dieser Energiespeicher besteht dabei aus zwei Elektroden, die durch einen Separator getrennt und über eine Stromquelle / einen Stromabnehmer verbunden sind. Der Separator dient hier als Schutz vor einem Kurzschluss. Zwischen den Elektroden wird ein meist flüssiger Elektrolyt eingebracht, dessen Ionen die entstandene Ladung an den Elektroden ausgleichen. Bei Kondensatoren wird so die maximal speicherbare Energie erhöht, da die Ionen die Polarisation der Elektroden ausgleichen. Um ein gutes Durchdringen der Elektroden durch den Elektrolyt zu ermöglichen, spielt die Porosität des Materials eine große Rolle.<sup>[16]</sup> Erforscht werden deshalb Materialien mit großen spezifischen Oberflächen wie beispielsweise Aktivkohle oder Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, engl. *Carbon nano tubes*).<sup>[16]</sup>

Im Gegensatz zur rein elektrostatischen Speicherung bei Kondensatoren, sind für Batterien elektrochemische Prozesse notwendig. Die verwendeten Materialien für Anode und Kathode haben dabei definierte Standardelektrodenpotentiale (SEPs), die bestimmen ob sie eher ein Bestreben haben Elektronen aufzunehmen oder abzugeben. Aus der Differenz der SEPs ergibt sich so die maximal abgreifbare Spannung der Zelle. Bekannte Vertreter von Redoxpaaren wie Zn-MnO<sub>2</sub> (1,5 V) und Lithium-LiCoO<sub>2</sub> (3,6 V) dürften hinreichend bekannt sein. Batterien sind so in der Lage mehr Energie zu speichern als Kondensatoren. Sie können diese, aufgrund der langsameren Redoxvorgänge, jedoch nicht so schnell wieder abgeben. Dieses Verhalten wird im Ragone-Diagramm<sup>[17]</sup> in Abbildung 2 ersichtlich, bei dem die Energie- gegen die Leistungsdichte aufgetragen wird.

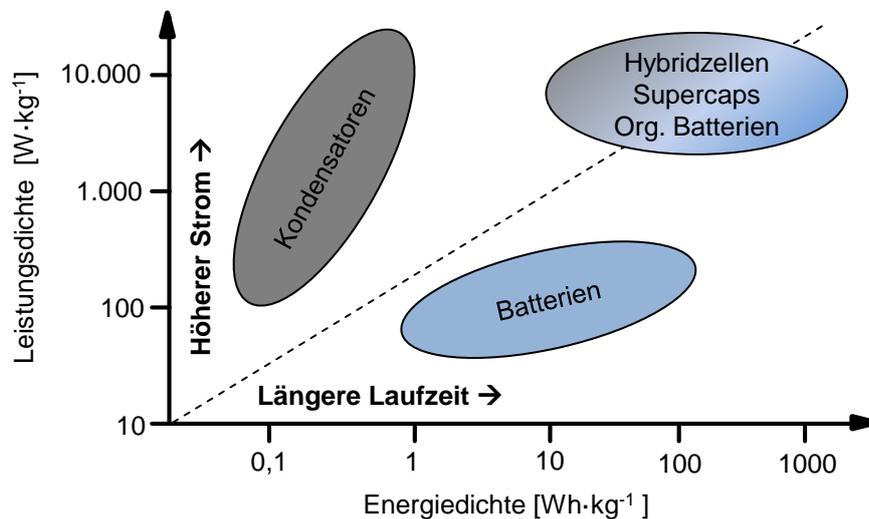


Abbildung 2: Ragone-Diagramm.

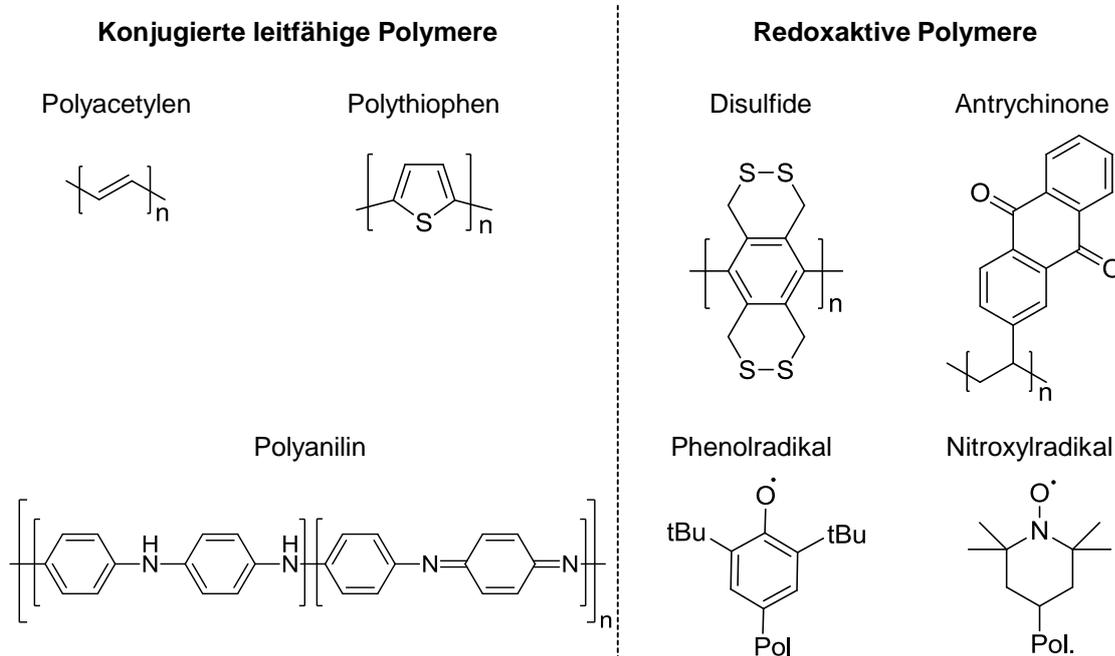
Diese klare Trennung wird jedoch durch die aktuelle Forschung an Elektroden aus leitenden und redoxaktiven Polymeren aufgebrochen, welche das Potential haben, sowohl ein schnelles Be- und Entladen sowie eine hohe Speicherkapazität zu vereinen. Je nach Definition spricht man hier von Doppelschichtkondensatoren (EDLC, engl.: *electrolytic double-layer capacitor*), Superkondensatoren, Hybridzellen oder organischen Batterien, die das „Beste aus zwei Welten“ bieten. Auf die aktuelle Forschung und das Potential für die Zukunft wird im Weiteren differenziert eingegangen.

## 1.2 Organische Batterie

Durch die Erschließung neuer Märkte in aufstrebenden Staaten und deren Wunsch nach westlichen Lebensstandards ist nicht damit zu rechnen, dass das Verlangen nach und der

Verbrauch von Batterien mit hohen Energiedichten abnehmen. Die bis jetzt verwendeten anorganischen Kathodenmaterialien wie  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiMnO}_2$  bestehen jedoch aus giftigen Schwermetallen, deren Recycling schwierig ist<sup>[18]</sup> und die nur unter hohem Energieaufwand hergestellt werden können. Deshalb ist eine Entwicklung von kohlenstoffbasierten Elektroden wichtig, da diese größtenteils unabhängig von endlichen Ressourcen herzustellen sind. Bei diesen sogenannten organischen Batterien (OB) besteht zumindest eine oder auch beide Elektroden aus energiespeicherndem Kunststoff.<sup>[19]</sup> Dadurch lassen sich giftige Schwermetalle, wie sie in der Kathode von Li-Ion Akkus Verwendung finden, durch umweltfreundlichere und ressourcenschonendere Alternativen ersetzen.<sup>[20]</sup> Die Forschung befindet sich noch am Anfang, zeigt jedoch die Aussicht auf neue flexible Bauweisen dieser Energiespeicher, die für verschiedenen Anwendungen individuell angepasst werden könnten.

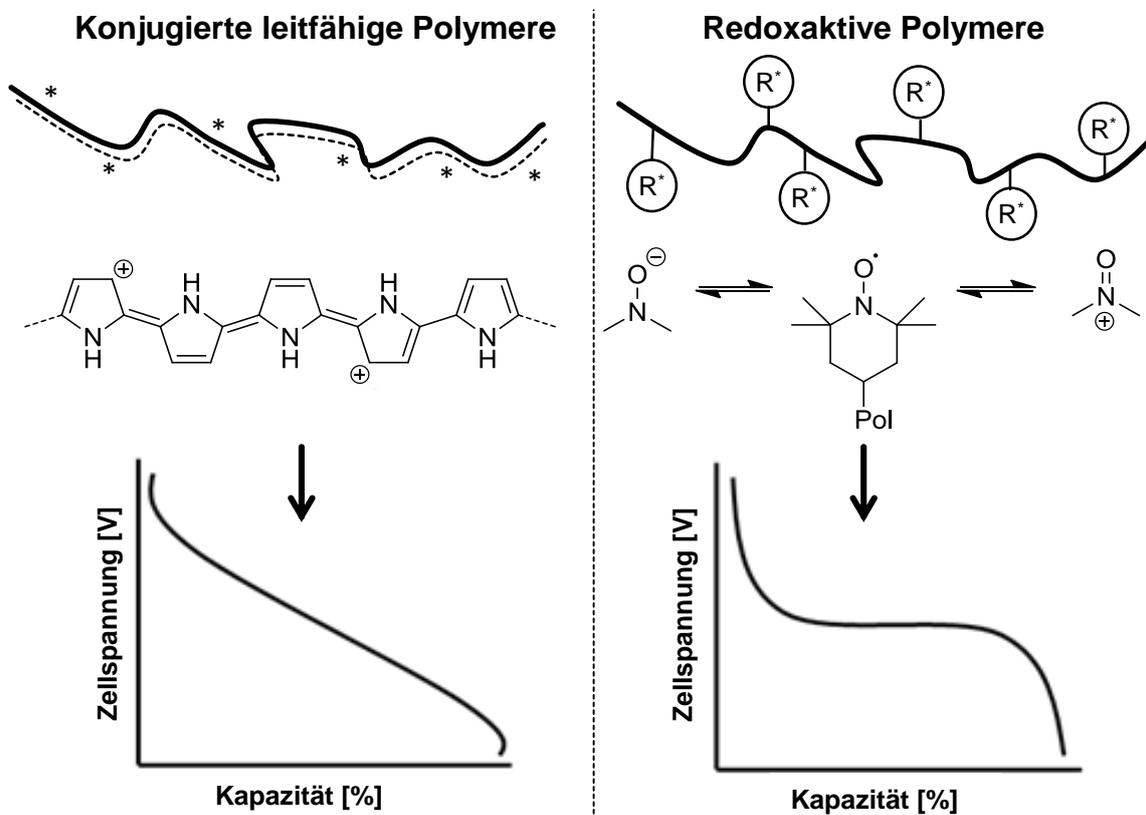
OBs können grundsätzlich auf zwei Arten realisiert werden. Dabei wird zwischen Polymeren unterschieden, die ein konjugiertes leitendes Rückgrat besitzen<sup>[21]</sup> (Abbildung 3 links) und denen, die in jeder Wiederholungseinheit mindestens eine redoxaktive Funktionalität besitzen<sup>[13]</sup> (Abbildung 3 rechts).



**Abbildung 3:** Beispiele von konjugierten leitfähigen Polymeren (links) und Polymeren mit redoxaktiven Seitengruppen (rechts).

Zur ersten Gruppe gehören beispielsweise Polyacetylen,<sup>[11,22]</sup> Polythiophen,<sup>[23–25]</sup> Polypyrrol<sup>[26–28]</sup> oder Polyanilin.<sup>[29–31]</sup> Diese können durch Oxidation, bzw. Reduktion p- bzw. n-dotiert werden. Die so mit Elektronen bzw. „Löchern“ aufgeladenen Polymere

können nun als Elektroden in einer Batterie verbaut werden und liefern solange Energie, bis sich der Potentialunterschied wieder ausgeglichen hat.<sup>[22]</sup> Allerdings ist die abgreifbare Zellspannung dieser Batterien vom Dotierungsgrad der konjugierten Polymere abhängig und nimmt somit beim Entladen stetig ab (Abbildung 4 links).<sup>[13]</sup> Im Alltag sind sie so praktisch nicht zu gebrauchen, da hier Akkus mit stabilen Spannungen benötigt werden. Vielversprechender sind Makromoleküle mit redoxaktiven Wiederholungseinheiten, wie z.B. Disulfide,<sup>[32,33]</sup> Anthrachinone,<sup>[34,35]</sup> sterisch gehinderte Phenole<sup>[36]</sup> und N-Oxy-Verbindungen.<sup>[13,37]</sup> Diese besitzen dank ihrer isolierten Gruppen ein definiertes Redoxpotential und liefern eine über einen weiten Kapazitätsbereich konstante Entladespannung, wie es bei herkömmlichen Batterien der Fall ist (Abbildung 4 rechts).

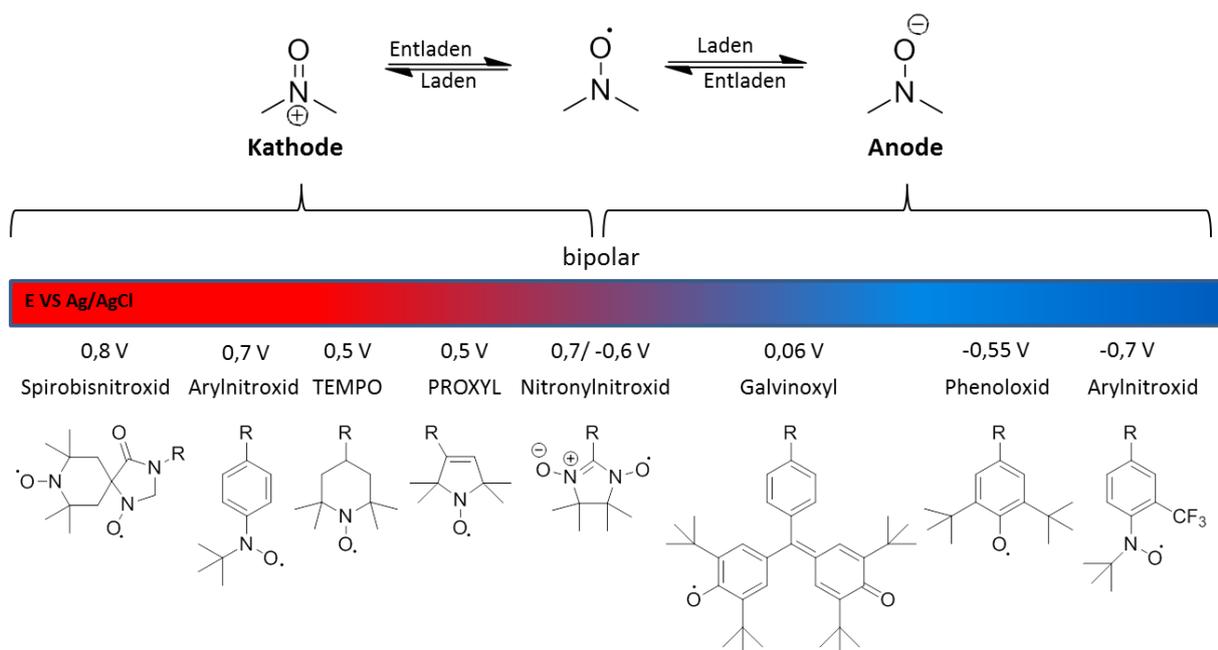


**Abbildung 4:** Vergleich der Zellspannung zwischen Elektroden aus konjugierten leitfähigen Polymeren (links) und redoxaktiven Polymeren (rechts).

Mit der Wahl einer geeigneten Seitengruppe kann so die abgreifbare Zellspannung der Batterie bestimmt werden. Li-Ion-Akkus auf Basis von Disulfiden lieferten beispielsweise Spannungen von 3,0 – 3,2V.<sup>[33]</sup> Da beim Laden und Entladen jedoch jeweils Disulfid-Bindungen gebrochen bzw. geknüpft werden, hatten diese mit geringen Zyklenzahlen und vergleichsweise langsamen Lade- und Entladevorgängen zu kämpfen.<sup>[32,33,38]</sup> Zu einem wirklichen Durchbruch in der Forschung führte erst die Verwendung von elektronisch

und/oder sterisch gehinderten N-Oxy-Radikalen, von denen einige prominente Beispiele in Abbildung 5 gezeigt sind. Wie im oberen Teil der Abbildung dargestellt, sind für die zum Laden und Entladen nötigen Redoxreaktionen Einelektronenübergänge verantwortlich. Diese laufen sehr schnell ab, sodass Ladevorgänge bei organischen Elektroden, verglichen mit anorganischen Batterien, von Stunden auf Minuten verkürzt werden.<sup>[39]</sup> Dies lässt auf eine erfolgreiche kommerzielle Verwendung hoffen. Durch die sterische Hinderung sind sie zudem elektrochemisch sehr stabil, sodass in Halbzellentests bereits Zyklenzahlen von über 1000 Wiederholungen erreicht wurden.<sup>[39]</sup>

Die am eingehendsten untersuchte Verbindung ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-Oxy Radikal (TEMPO). Diese schon lange als UV-Schutz-Additiv von Thermoplasten bekannte<sup>[40]</sup> oder bei der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation benutzte<sup>[41]</sup> Verbindung wurde 2002 das erste Mal von *NAKAHARA et al.* als Elektrodenmaterial in Lithium-Akkumulatoren verwendet, in denen sie gängige  $\text{LiCoO}_2$  oder  $\text{LiMnO}_2$  Kathoden ersetzte.<sup>[42]</sup> In den folgenden Jahren wurde die Forschung vor allem von *NISHIDE et al.* vorangetrieben.<sup>[39,43,44]</sup> Dabei wurden neben dem TEMPO-Radikal eine ganze Reihe weiterer N-Oxy-,<sup>[44,45]</sup> Galvinoxyl-<sup>[20,44]</sup> und phenolischen<sup>[36]</sup> Radikalen erforscht, die ein breites Spannungsfenster abdecken (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Übersicht verschiedener stabiler Radikalgruppen die sich als Elektrodenmaterial eignen. Die Spannungen beziehen sich auf einen Ag/AgCl-Standard.

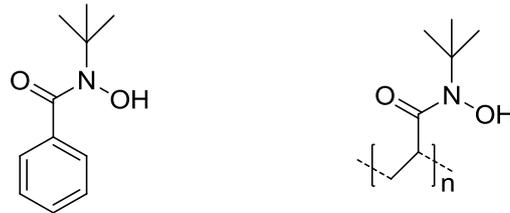
Alle vielversprechenden Moleküle erhalten ihre Stabilisierung durch elektronische und/oder sterische Effekte. N-Oxy-Radikale dürfen zudem kein Proton in  $\beta$ -Position

besitzen, da dieses vom Radikal abstrahiert wird und eine Abbaureaktion einleitet. Abhängig von ihrer chemischen Umgebung können die Radikale unterschiedlich leicht oxidiert bzw. reduziert werden, wodurch sie verschiedene Standardelektrodenpotentiale besitzen. Dies ermöglicht den gezielten Einsatz als Kathode oder Anode. Wie in obiger Grafik zu sehen eignen sich N-Oxy-Radikale aufgrund ihres vergleichsweise hohen Standardelektrodenpotentials meist als Kathodenmaterial.

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Erforschung neuer Materialien ist die Ladungsdichte, also die maximale Energie, die pro Gewicht gespeichert werden kann. Sie wird in  $\text{A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  angegeben und ist proportional zum Molekulargewicht pro Radikaleinheit. Neben dem Gewicht der funktionellen Gruppe spielt es somit auch eine Rolle welches Polymer das *Backbone* bildet. Zu den meistverwendeten Polymeren zählen Poly(methacrylat) (PMA), Poly(norboren) (PNB) und Poly(styrol) (PS). Eine Elektrode aus TEMPO-Gruppen auf einem Poly(methacrylat)-Rückgrat besitzt demnach eine Ladungsdichte von  $111 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$  und liegt somit theoretisch in einem ähnlichen Bereich wie konventionelle  $\text{LiCoO}_2$ -Kathoden in Li-Ionen-Akkus. Mit TEMPO-PMA als Anode kamen neben Lithium- auch Zink-<sup>[46]</sup> und Aluminium-Anoden<sup>[47]</sup> zum Einsatz, die zwar eine geringere Energiedichte aufweisen, jedoch durch geringere Preise und flexible Bauweise überzeugen und bereits für intelligente Verpackungen oder Smart Cards zum Einsatz kommen könnten.

Für eine vollständig organische Radikal-Batterie (ORB) wird neben der Kathode auch ein Kunststoff benötigt, der bisherige Anodenmaterialien wie Lithium oder Zink ersetzen kann. Erste Ergebnisse wurden mit einer Kombination aus Galvinoxyl- und TEMPO-Gruppen erzielt.<sup>[20]</sup> Diese Batterien lieferten jedoch nur Spannungen von 0,8 V. Um das Spannungsfenster zu vergrößern, wurde bei der Suche nach neuen Materialien, die ein negativeres SEP besitzen, zunächst versucht, das Problem ausgehend von N-Oxy-Radikalen zu lösen, in dessen Nachbarschaft elektronenziehende Gruppen eingeführt wurden. Mit Verwendung des Fluor-substituierten Arylnitroxids (Abbildung 5 rechts) konnte zwar eine Verbindung mit einem stark negativen SEP von  $-0,73 \text{ VS Ag/AgCl}$  gefunden werden, die Synthese war jedoch durch geringe Ausbeuten und hohe Kosten stark eingeschränkt.<sup>[45]</sup> Erst der Versuch von *SCHUBERT* et al. im Jahr 2014, sterisch gehinderte Phenoxy-Radikale zu verwenden führte zu ähnlich kostengünstigen und leicht herzustellenden Anodenmaterialien wie es bei Kathodenmaterialien aus TEMPO-Gruppen der Fall ist. Aufgrund der hohen Molekulargewichte der verwendeten Phenole und PNB- bzw. PMA-Backbones besitzen sie aber recht kleine Kapazitäten und sind so keine endgültige Lösung. Auf der Suche nach geeigneteren Molekülen mit abgesenktem SEP und

einem reversiblen Redoxverhalten findet sich in der Literatur weitere N-Oxy-Verbindungen auf Basis einer sterisch gehinderten Hydroxamsäure.<sup>[48]</sup> Diese in Abbildung 6 gezeigte Verbindung besitzt ein SEP von -0,6 V (vs Ag/AgCl), was durch die elektronenziehende Carbonyl-Funktion zu erklären ist. Ein Schema dieser Gruppe ist auch in einer Publikation von *NISHIDE et al.* zu sehen,<sup>[37]</sup> findet dort jedoch keine Erwähnung im Text. Das Potential als Elektrodenmaterial muss somit erst noch geklärt werden.



**Abbildung 6:** Hydroxamsäuren als mögliche N-Oxy Verbindungen mit negativem SEP.

Redoxaktive Polymere sind selbst nicht leitend. Daher ist für den Gebrauch als Elektrode in einer Batterie immer ein Zusatz von bis zu 60 Gew.-% an Leitfähigkeitsvermittlern wie beispielsweise *Carbon Nanotubes* (CNTs) oder *Carbon Black* (CB) nötig.<sup>[13]</sup> Die maximale Ladungsdichte von TEMPO-PMA wird somit von den theoretischen möglichen  $111 \text{ Ah} \cdot \text{Kg}^{-1}$  auf  $55 \text{ Ah} \cdot \text{Kg}^{-1}$  gesenkt. Die Suche nach radikalischen Monomereinheiten mit geringerem Molekulargewicht und somit höherer theoretischer Energiedichte ist deshalb noch immer ein wichtiger Teil der Forschung.

### 1.3 Kondensatoren auf Basis konjugierter, leitfähiger Polymere

Obwohl leitfähige, konjugierte Polymere wie eingangs erwähnt aufgrund ihrer nicht konstanten Zellspannung für Batterieanwendungen wenig Verwendung finden, bieten sie sich für den Gebrauch in Kondensatoren an und sind hier weiterhin Gegenstand der Forschung. Neben der Verwendung von Polyacetylen<sup>[49]</sup> und Polypyrrol<sup>[50,51]</sup> sind es vor allem Polythiophene welche durch ihre interessanten elektrischen Eigenschaften, breiter Verarbeitungsmethoden, einer guten thermischen Beständigkeit<sup>[52–54]</sup> sowie flexiblen Synthesemöglichkeiten bestehen. Polythiophen ist allerdings unlöslich und wird deshalb für die Verarbeitung meist alkylsubstituiert. Durch Wahl geeigneter Reste lässt sich die Löslichkeit gezielt steuern und die Prozessierbarkeit verbessern.<sup>[55]</sup> Poly-3-hexyl-thiophen (P3HT) kommt dabei eine besondere Bedeutung bei, da es die bisher bestuntersuchte Spezies ist. Neben dem Einsatz in Solarzellen<sup>[56,57]</sup> und OLEDs,<sup>[58]</sup> die bis zu einer

kommerziellen Anwendung geführt hat, findet es auch in der Erforschung von Kondensatoren Verwendung,<sup>[59,60]</sup> die erst in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen hat.

### 1.3.1 Struktur und Eigenschaften von P3HT

Ideales P3HT besteht aus einem konjugierten Rückgrat aus verknüpften Thiopheneinheiten, deren *n*-Hexylreste *trans* zueinander angeordnet sind. Die einzelnen Stränge können kammartig durch die unpolaren *n*-Hexylketten und durch  $\pi$ - $\pi$ -stacking der Thiophenringe miteinander wechselwirken, wodurch es zu einer teilkristallinen Struktur kommt.<sup>[61]</sup> Dies ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Zwei durch  $\pi$ - $\pi$ -WW angelagerte Stränge haben einen Abstand von 3,8 Å, während der Abstand entlang der Alkylreste 16 Å beträgt.<sup>[61]</sup>

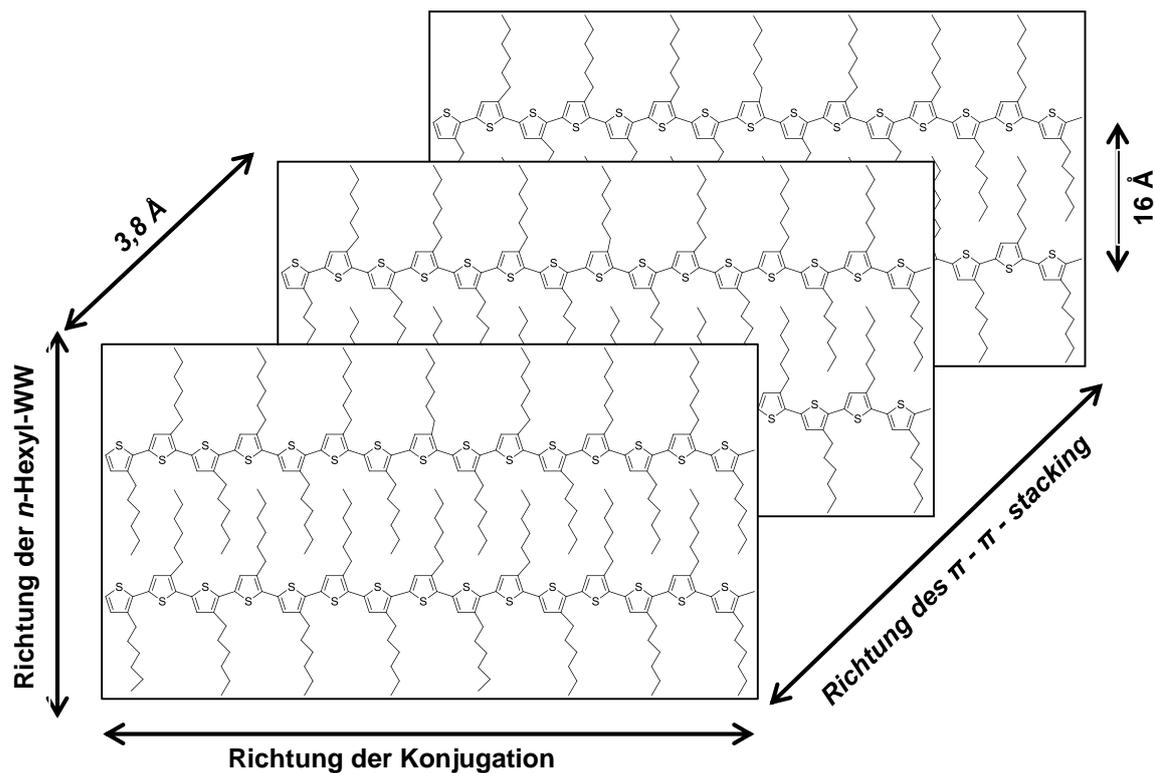
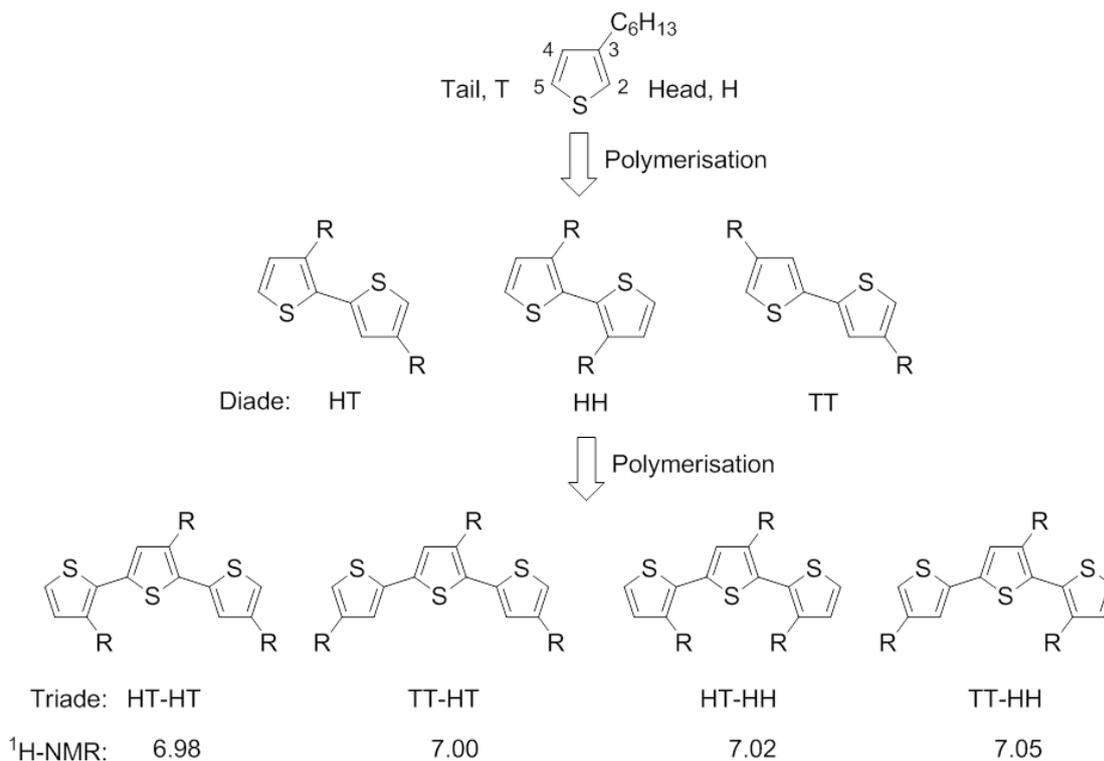


Abbildung 7: Kristallstruktur von regioregularem P3HT.

Der Kristallisationsgrad hängt dabei von der Regioregularität der Verbindung ab und hat direkte Auswirkungen auf die optoelektronischen Eigenschaften. Während der Polymerisation sind drei Verknüpfungsarten denkbar. Die 2-Position am Thiophenring wird dabei mit „Kopf“ (zu engl. *Head*, Abk. H), die 5-Position mit „Schwanz“ (zu engl. *Tail*,

Abk. T) bezeichnet (siehe Abbildung 8 oben). Für eine ideale Struktur ist eine HT-Verknüpfung nötig. HH- und TT-Verknüpfungen führen dagegen zu einem Absinken der Kristallinität. Aus den unterschiedlichen Verknüpfungsarten ergeben sich 4 mögliche Triaden, die zu unterschiedlichen Signalen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum führen (Abbildung 8 unten).<sup>[61]</sup> Durch Vergleich der HT-HT-Signale im Verhältnis zu den anderen Signalen kann die Regioregularität der Verbindung bestimmt werden. Mit steigender Defektdichte sinkt der kristalline Anteil bis bei einer Regioregularität von unter 50% nur noch amorphe Strukturen zu beobachten sind.<sup>[62]</sup> Neben der Kristallinität spiegelt sich die Strukturabhängigkeit auch in weiteren Eigenschaften des konjugierten Polymers wider. Durch wechselnde Verknüpfungen und die daraus resultierenden Störungen der Seitenketten werden die Thiophenringe aus ihrer Coplanarität gedreht.<sup>[61]</sup> Durch die daraus resultierende schlechtere Überlappung der p-Orbitale des  $\pi$ -Systems wird die Ladungsträgermobilität und damit die Leitfähigkeit gesenkt und die Bandlücke von idealerweise 1.7 eV auf 2.1 eV erhöht.<sup>[63]</sup> Für die meisten optoelektronischen Anwendungen ist P3HT deshalb mit einer hohen Regioregularität gewünscht.



**Abbildung 8:** Übersicht der möglichen Diaden- und Triadenkombinationen.

### 1.3.2 Synthesemöglichkeiten von P3HT

Die Regioregularität des synthetisierten P3HTs wird stark von der Darstellungsart beeinflusst. Polythiophene können elektrochemisch,<sup>[64]</sup> chemisch oxidativ oder durch Übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen polymerisiert werden. Bei der elektrochemischen Variante wird das Polythiophen aus einer Monomerlösung durch Anlegen einer Spannung direkt auf den Elektroden abgeschieden und je nach verwendetem Potential direkt p- oder n- dotiert. Auf diesem Weg können jedoch nur Regioregularitäten von 60-70 % erreicht werden. Während der Reaktion werden außerdem Elektrolyte zugesetzt, um eine ausreichend hohe Leitfähigkeit der Lösung zu gewährleisten. Diese werden während der Polymerisation unweigerlich eingebaut, was zu einem weiteren Absinken der Kristallinität führt. Allerdings lässt sich durch geeignete Wahl der Elektrolyt-Ionen die Porosität und damit die Oberfläche des P3HT-Films gezielt einstellen, was für die Verwendung als Elektrode in Kondensatoren von Bedeutung ist.<sup>[65]</sup>

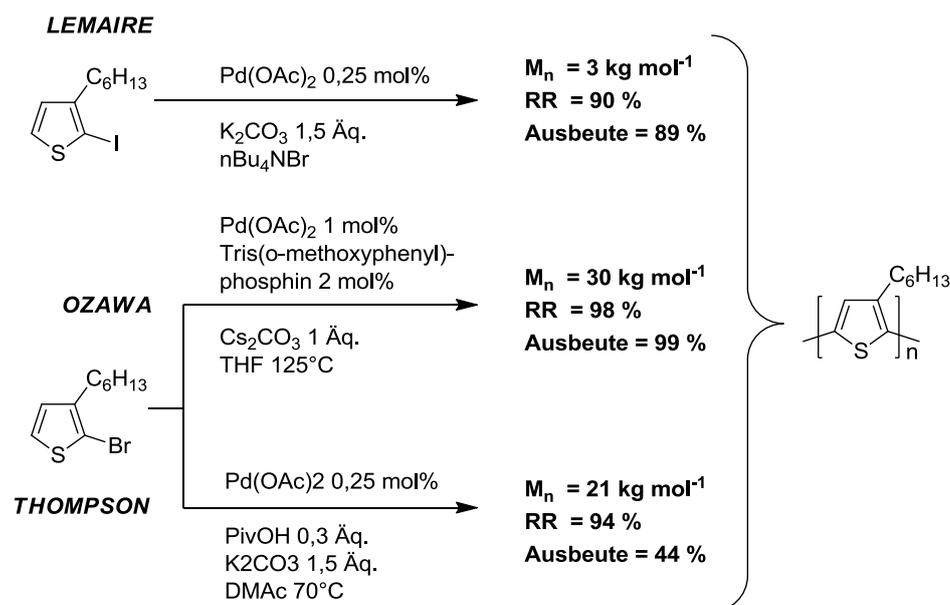
Weiterhin kann P3HT durch chemische Oxidation polymerisiert werden.<sup>[61,66]</sup> Dafür kommen  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{RuCl}_3$  oder wie  $\text{FeCl}_3$  zum Einsatz, die als Vermittler für eine radikalische Polymerisation dienen. Hierbei wurden Regioregularitäten von 60-80 % erreicht, was sich in einem Vergleich mit Produkten aus der elektrochemischen Polymerisation erhöhter Kristallinität widerspiegelt.<sup>[66]</sup>

Vollständig regioregulare Polythiophene konnten erst mit der Einführung von Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen erzielt werden. Mittels *KUMADA*-<sup>[67-69]</sup> *NEGISHI*-<sup>[63]</sup>, *STILLE*-<sup>[70]</sup> oder *SUZUKI*-Kupplung<sup>[71]</sup> konnten so Polymere synthetisiert werden, die Regioregularitäten von 98 -100 % besitzen. Großtechnisch wird davon meist die *KUMADA*-Kettenübertragungsreaktion verwendet, da sie unter relativ milden Bedingungen gute Ausbeuten und hohe Regioregularitäten liefert.<sup>[61]</sup> Für alle genannten Kupplungen müssen die zu polymerisierenden Monomer-Halogenide zunächst in teils toxischen Zwischenstufen wie Grignard-, Zink- oder Bororganyle überführt werden. Dieser Schritt entfällt jedoch bei der relativ neuen Polymerisation durch direkte C-H-Arylierung, sodass sich diese in der Forschung immer größerer Beliebtheit erfreut.<sup>[72]</sup>

### 1.3.3 Polymerisation von P3HT durch direkte C-H-Arylierung

In der organischen Chemie schon lange als eine Standardreaktion zur Kupplung von halogensubstituierten Aromaten bekannt,<sup>[73]</sup> wurde die C-H-Arylierung erst recht spät im

Jahre 1999 von *LEMAIRE et al.* für die Polymerisation von alkylsubstituierten Thiophenen verwendet.<sup>[74]</sup> Diese unter *HECK*-Kupplungsähnlichen Bedingungen durchgeführte Reaktion lieferte immerhin Regioregularitäten von bis zu 90 %. Die noch relativ neue Methode wurde in den folgenden Jahren von *OZAWA et al.*<sup>[72]</sup> und *THOMPSON et al.*<sup>[75,76]</sup> in umfangreichen Arbeiten optimiert. In Abbildung 9 sind die drei genannten Reaktionsvarianten zusammengefasst.



**Abbildung 9:** Verschiedene Reaktionsbedingungen zur Polymerisation von P3HT mittels direkter C-H-Arylierung.

*OZAWA* gelang es unter Verwendung eines Palladium-Katalysators mit Tris(*o*-methoxyphenyl)phosphin-Liganden in THF oberhalb dessen Siedepunkt P3HT mit 99 % Ausbeute und einer Regioregularität von 98 % zu synthetisieren.<sup>[72]</sup> Die Initiatorkonzentration ist hier mit 1 M jedoch sehr hoch gewählt. *THOMPSON* verwendete als Lösungsmittel hingegen DMAc, verzichtete auf einen Liganden und führte die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen durch. Damit erreichte er immerhin Regioregularitäten von 94 %.<sup>[75,76]</sup> Ein Nachteil der direkten-C-H-Arylierung ist die verminderte Chemoselektivität im Vergleich mit standardisierten Übergangsmetallkupplungen. Aufgrund des Fehlens einer durch ein Metallorganyl genau definierten Abgangsgruppe wird das auszutauschende Proton nur durch elektronische Effekte bestimmt. Bei der Polymerisation von 2-Brom-3-hexylthiophen gibt es deshalb zwei mögliche Anknüpfungspunkte. Die Substitution des Protons in 5-Position ( $\alpha$ -H) des Thiophenrings entspricht dabei der gewünschten Polymerisation. Eine Reaktion in 4-Position ( $\beta$ -H) führt hingegen zur Bildung von Seitenketten oder Knicken im Polymer und senkt somit den

Kristallinitätsgrad.<sup>[77]</sup> Beide Protonen können im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterschieden werden und dienen so als weiterer Indikator für Defektstellen.

### 1.3.4 Kovalente Anbindung von P3HT an Kohlenstoffmaterialien

Für die Verwendung in Supercaps muss P3HT mit Leitzusätzen vermischt werden. Die Verbindung von konjugierten Polymeren und Kohlenstoffmaterialien ist auch ein essentieller Bestandteil von organischen Solarzellen.<sup>[78]</sup> Die bei Sonneneinstrahlung auf ein Solarmodul entstehenden Elektron-Lochpaare (Exzitonen) müssen zur Stromerzeugung an die Elektroden überführt werden. Neben dem Donor-Material P3HT wird deshalb noch ein Akzeptor benötigt. Dieser ist in fast allen kommerziellen Fällen das C<sub>60</sub>-Fulleren.<sup>[79]</sup> Die Trennung von Elektron und Loch kann nur an der Grenzfläche der beiden Substanzen erfolgen. Deshalb ist eine gute Durchmischung von zwei co-kontinuierlichen Phasen erwünscht. Dies kann mit einer kovalenten Anbindung von P3HT an Kohlenstoff erzielt werden.<sup>[78]</sup> Die Bindung kann beispielsweise durch 1,3-dipolare Cycloaddition mittels Azomethine-yliden erfolgen.<sup>[80,81]</sup> Außer Fullerenen gibt es mittlerweile einige Veröffentlichungen, die sich auch mit der Anbindung an alternative Kohlenstoffderivate wie Graphitoxid (GO),<sup>[82]</sup> CNTs<sup>[83]</sup> und Graphen beschäftigen.<sup>[78]</sup> Neben der Hoffnung auf bessere Materialien für Solarmodule, werden Polythiophene so auch für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren interessant.

Ein großer Teil der Bindungsknüpfungen basiert auf Kondensationsreaktionen wie Veresterungen und Aminierungen.<sup>[83-85]</sup> Dazu wird das Kohlenstoffmaterial zunächst mit einem Gemisch aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub> oxidiert (oxidierte CNTs oder GO) und die funktionellen Gruppen weiter zu Aminen oder Säurechloriden umgesetzt. Für die Bindungsknüpfung werden die Polythiophene mit den entsprechenden Gegenstücken funktionalisiert. Weiterhin wurde von einer Anbindung mittels Cyclopentadien terminiertem P3HT berichtet, welches *via* Diels-Alder-Cycloaddition bei 80 °C mit CNTs reagierte.<sup>[86]</sup> CNTs können auch zunächst mit 2-Aminoethanol funktionalisiert werden. Dieses reagiert bei 80°C innerhalb von fünf Tagen mit den Doppelbindungen und versieht die CNTs mit einer recht hohen Funktionalitätsdichte von einer OH-Einheit pro 60 Kohlenstoffatome.<sup>[87]</sup> In derselben Veröffentlichung wurde von einer durch CuI und Bipyridin katalysierten, radikalischen Atom-Transfer-Addition berichtet, bei der mit Chloropropionat terminiertes POHT direkt mit den Doppelbindungen von CNTs reagierte.<sup>[87]</sup>

Trotz der Vielzahl an Reaktionen benötigen alle genannten Synthesen teils mehrere zusätzliche Schritte für eine Funktionalisierung sowohl des P3HTs als auch des Kohlenstoff-Substrats. Eine kommerzielle Nutzung scheint somit noch in einiger Entfernung zu liegen, birgt aber gleichermaßen großen Raum für Verbesserungen.

## 1.4 Leitfähigkeitszusätze auf Kohlenstoffbasis

In den meisten genannten Energiespeichern, darunter auch ORBs und EDLCs aus konjugierten leitfähigen Polymeren, ist der Zusatz von Leitfähigkeitszusätzen nötig, da die aktiven Substanzen selbst nicht oder nur unzureichend leitend sind. Die gebräuchlichsten Additive sind meist kohlenstoffbasiert, da diese mit einem geringeren Gewicht im Vergleich zu Metallen, günstigen Ausgangsmaterialien und sehr guten elektronischen Eigenschaften überzeugen. Wichtig für die Verwendung als Zusatz in Elektroden ist dabei eine hohe Leitfähigkeit und eine große spezifische Oberfläche, um den Kontakt zum Elektrolyt und zu den redoxaktiven Substanzen zu gewährleisten. Weiterhin ist eine gute elektrochemische Stabilität notwendig, um hohe Spannungsfenster zu ermöglichen.

Kommerziell werden eine Reihe von Kohlenstoff-Zusätzen verwendet. Wichtige Beispiele sind Graphit als Gaststruktur für die Lithium-Interkalation in Li-Ion-Akkus oder Kohlenstoff-Nanoröhren und Leitruß (engl. *Carbon Black*) als Beimischung zur Kathode in Zn-MnO<sub>2</sub>-Batterien. Daneben gibt es weitere Kohlenstoffderivate, die sich aktuell im Forschungsstadium befinden und an der Schwelle zur Kommerzialisierung stehen, allen voran Graphen.<sup>[88]</sup>

### 1.4.1 Graphen

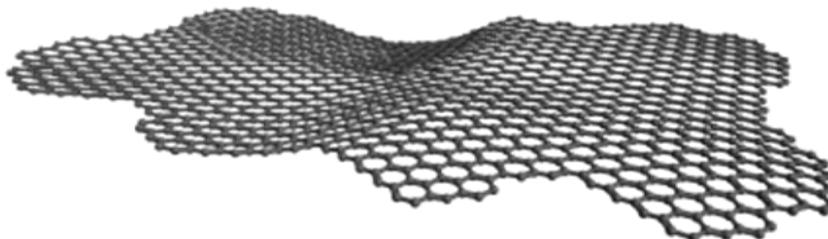


Abbildung 10: Graphen-Schicht.

Graphen ist aus einer 2-dimensionalen Schicht von  $sp^2$  verknüpften Kohlenstoffatomen aufgebaut (Abbildung 10), die im Graphit übereinander gestapelt sind und durch Van-der-

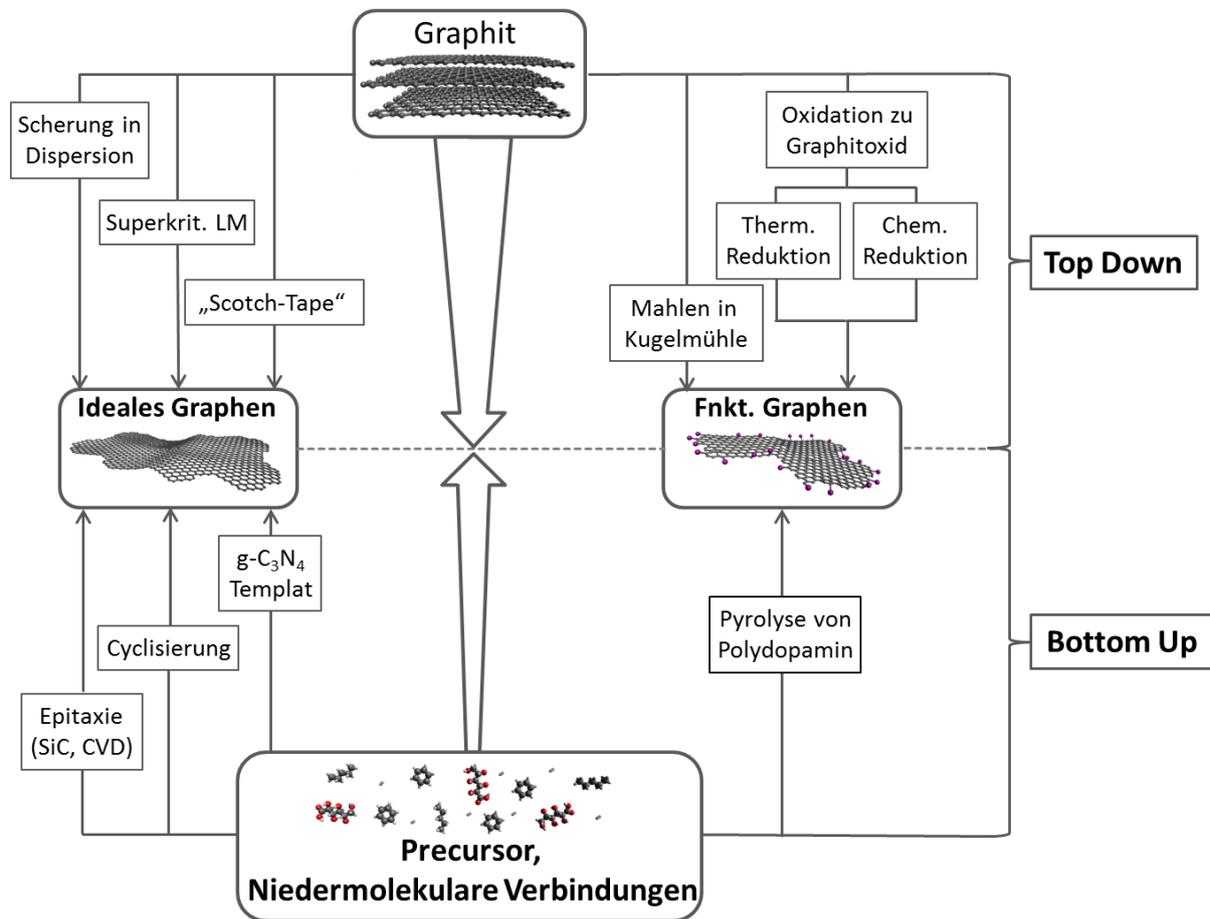
Vaals Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Aus dieser Schichtstruktur ergibt sich eine Anisotropie sowohl der thermischen als auch der elektrischen Leitfähigkeit, die parallel zu den Schichten sehr hoch, senkrecht dazu aber sehr gering ist.

Weiterhin besitzt Graphen eine hohe spezifische Oberfläche von maximal  $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,<sup>[89]</sup> eine thermische Leitfähigkeit bis zu  $5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>[90]</sup> sowie eine hohe elektrische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Transparenz<sup>[91]</sup> und gute Elektronenmobilität von  $3750 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Aufgrund dieser herausragenden Eigenschaften eignet sich Graphen sehr gut für elektro-(chemische) Anwendungen. Graphen konnte 2004 erstmals von A. *GEIM* und K. *NOVOSELOV* isoliert werden.<sup>[92]</sup> Bei der sogenannten „*Scotch-Tape-Methode*“ machten sie sich den schichtartigen Aufbau von Graphit zunutze und lösten mittels Klebeband einzelne Schichten von Graphen ab.<sup>[92]</sup> Diese Methode führt zu idealem Graphen. Defektfreies Graphen kann außerdem durch weitere „*Bottom-Up*“-Verfahren dargestellt werden. Beispielsweise durch Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapour Deposition*, Abk. CVD),<sup>[93,94]</sup> epitaktischem Wachstum auf Siliziumcarbid<sup>[95]</sup> oder durch den schrittweisen Aufbau aus molekularen Vorstufen wie Diphenylacetylen und dendritischem Polyphenylen.<sup>[96]</sup> All diese Methoden sind jedoch sehr energie- und zeitaufwendig und nicht für die Produktion im großen Maßstab geeignet. Das CVD-Verfahren ist darunter das zukunftssträchigste und wird zwar bereits zur Herstellung von leitfähigen transparenten Displays genutzt, wie sie beispielsweise in Smartphones verwendet werden, bedient damit aber eher hochpreisige Produkt-Segmente.<sup>[93]</sup> Für viele Anwendungen sind geringe Kosten und eine ausreichende Verfügbarkeit jedoch unabdingbar. Um diese Bedürfnisse zu befriedigen, wird viel nach weiteren Ansätzen geforscht, um Graphen und Graphen-artige Stoffe in großen Mengen zu erhalten. Im Folgenden sollen kurz einige Darstellungsmethoden vorgestellt und diskutiert werden.

#### 1.4.2 Darstellung (funktioneller) Graphene

Meist wird hier auf den langsamen Aufbau einzelner Schichten verzichtet und Graphit als Ausgangsmaterial verwendet, der unter Zuhilfenahme verschiedener mechanisch-chemischer Verfahren sowohl parallel, als auch senkrecht zu den Schichten verkleinert wird. Diese *Top-Down* Produktionsweisen führen dabei zu einem breiten Feld von Kohlenstoff-Materialien mit teils sehr unterschiedlichen Morphologien und Eigenschaften. In Abbildung 11 ist eine Übersicht der verschiedenen Verfahren gegeben. Auf einzelne, für

diese Arbeit relevante Methoden und deren Verwendung als Elektrodenzusätze, wird im Folgenden näher eingegangen.

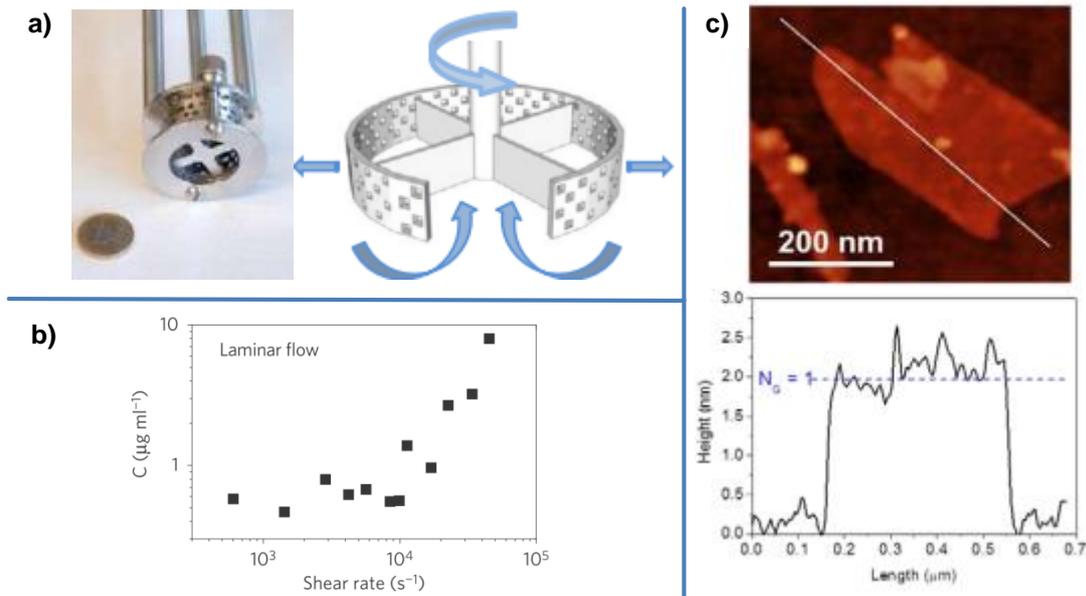


**Abbildung 11:** Schema der Produktionsweisen von idealem Graphen (links) und funktionalisiertem Graphen (rechts) aufgeteilt in Top-Down (oben) und Bottom-Up (unten) Varianten.

## 1.5 Exfolierung von Graphit in Dispersion (DG)

Die Scherung von Graphit in geeigneten Dispergiermitteln bietet eine Möglichkeit nahezu defektfreies Graphen in moderaten Mengen zu erhalten.<sup>[97]</sup> Der Vorteil ist hier der Erhalt einer hohen elektrischen Leitfähigkeit, die bei FG verloren geht. Für eine erfolgreiche Delamination der Schichten sind sowohl die Wahl des Lösungsmittels als auch die Zugabe etwaiger Dispergierhilfen entscheidend. Für die Dispersion in wässrigen und anderen polaren Medien wie Isopropanol sind ohne den Zusatz von Tensiden nur geringste Konzentrationen im  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  Bereich möglich.<sup>[98,99]</sup> Dies ist sowohl für die Darstellung von Graphen-Kunststoff-Kompositen als auch für eine Verwendung als leitfähige Tinte nicht wirtschaftlich. Aus diesem Grund wurde bereits eine ganze Reihe verschiedener Zusätze

untersucht. Verwendung finden beispielsweise Natriumchlorat, Natriumdodecylbenzosulfat<sup>[100]</sup> und Natriumpyrensulfonat.<sup>[101,102]</sup> Mit einem Pluronic<sup>®</sup>-Derivat gelang es *GUARDIA et al.* wässrige Dispersionen mit einer Konzentration von ca.  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  zu erhalten.<sup>[103]</sup> Die verwendeten Dispergierhilfen haben jedoch teils drastische Auswirkungen auf die Leitfähigkeit von gedruckten Graphen-Filmen<sup>[87]</sup> oder sind selbst elektrochemisch aktiv und daher nicht für elektronische Anwendungen geeignet. Die Möglichkeit Tensid freier Dispersionen wurde neben *TOUR* und *BARRON et al.*<sup>[104]</sup> vor allem von *COLEMAN et al.* in zahlreichen Publikationen<sup>[105–107]</sup> und kürzlich in einer umfangreichen Arbeit<sup>[97]</sup> vorangetrieben. Er machte sich die Hansenparameter von Graphen zunutze ( $\delta_d = 18 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\delta_p = 9,3 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\delta_H = 7,7 \text{ MPa}^{1/2}$ ) und bestimmte Lösungsmittel in einem Bereich von  $\delta_d = 15\text{-}21 \text{ MPa}^{1/2}$ ,  $\delta_p = 3\text{-}17 \text{ MPa}^{1/2}$  und  $\delta_H = 2\text{-}18 \text{ MPa}^{1/2}$ , in denen eine Exfolierung möglich ist.<sup>[108]</sup> Neben *o*-Xylol konnten vor allem mit dem hochsiedenden *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) die besten Ergebnisse erzielt werden.<sup>[97]</sup> Die Exfolierung kann mit einer Ultraschalllanze erfolgen, dies ist jedoch energieaufwendig und nicht für die Herstellung von großen Mengen geeignet. *COLEMAN* benutzte deshalb einen Mixer der Firma *Silverson*, der lokal sehr hohe Scherung erzeugen kann (Abbildung 12 a). Durch ausführliche Versuche konnte eine minimale Scherrate von  $10^4 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden, die nötig ist, um einzelne Schichten von Graphen abzutragen. Dies konnte in Versuchen sogar mit einem haushaltsüblichen Mixer erreicht werden.<sup>[97]</sup> Die Proben wurden im Anschluss bei einer Beschleunigung von größer 200 *g* zentrifugiert, um größere, nicht exfolierte Partikel abzutrennen. Das Vorliegen von Mono- und Multilagengraphen konnte anschließend über AFM, TEM und Raman-Messungen bestätigt werden. Ausgehend von einer Graphitkonzentration von  $50 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  konnte gezeigt werden, dass die Konzentration an dispergierten Graphenen proportional mit der Zeit und der Scherrate steigt (Abbildung 12 b).<sup>[97]</sup>



**Abbildung 12:** a) Silverson Mixer Foto und Schema, b) Auftragung der Konzentration an Graphen mit steigender Scherrate, c) AFM Aufnahmen einer Graphenflocke.<sup>[97]</sup> Adapted by Macmillan Publishers Ltd: Nature Materials<sup>[97]</sup> 2014

COLEMAN *et al.* verwenden in ihrer Arbeit Graphite mit verschiedenen Partikelgrößen als Ausgangsmaterial, die erhaltenen Graphene wiesen jedoch allesamt nur laterale Durchmesser von kleiner 5  $\mu\text{m}$  auf. Es ist daher davon auszugehen, dass während des Scherens nicht nur eine Exfolierung, sondern auch ein Bruch der Schichten stattfand.

## 1.6 Thermische und chemische Reduktion von Graphitoxid

Die Oxidation und anschließende Reduktion von Graphit ist ein etabliertes Verfahren, um (hoch)funktionalisierte Graphene zu erhalten. GO wird heute meist nach einer Methode von HUMMERS und OFFEMANN dargestellt.<sup>[109]</sup> Hierbei wird Graphit mit einem Gemisch aus  $\text{NaNO}_3$  und konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sowie  $\text{KMnO}_4$  versetzt. Dabei fungiert das *in-situ* gebildete  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  als starkes Oxidationsmittel. Im Vergleich zu älteren, alternativen GO Synthesen von STAUDENMAIER<sup>[110]</sup> und BRODIE,<sup>[111]</sup> wird die Bildung von gasförmigem  $\text{ClO}_2$  vermieden, welches sich bei höheren Temperaturen explosionsartig zersetzen kann.<sup>[112]</sup> Allerdings bleiben nach erfolgreicher Oxidation Sulfatreste im Produkt zurück, die mit verd.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  herausgewaschen werden müssen. Dies ist vor allem bei einem Scale-up der Synthese sehr zeitaufwendig, kann jedoch durch die Verwendung von Querstromfiltern vereinfacht und beschleunigt werden.<sup>[113]</sup> Während der Oxidation bilden sich eine große Anzahl sauerstoffhaltiger Gruppen wie Hydroxide, Phenole, Carbonyle, Epoxide, Lactone und Heterocyclen, die in verschiedenen Publikationen durch eine

Kombination aus IR- und XPS-Messungen nachgewiesen wurden.<sup>[114–118]</sup> Die tatsächliche Struktur und Zusammensetzung von GO ist jedoch noch nicht vollständig geklärt. Die Einfuhr der funktionellen Gruppen führt zu einer Aufweitung der einzelnen Graphitoxid-Schichten, die nun keine planare Struktur mehr besitzen (siehe Abbildung 13).<sup>[118]</sup>

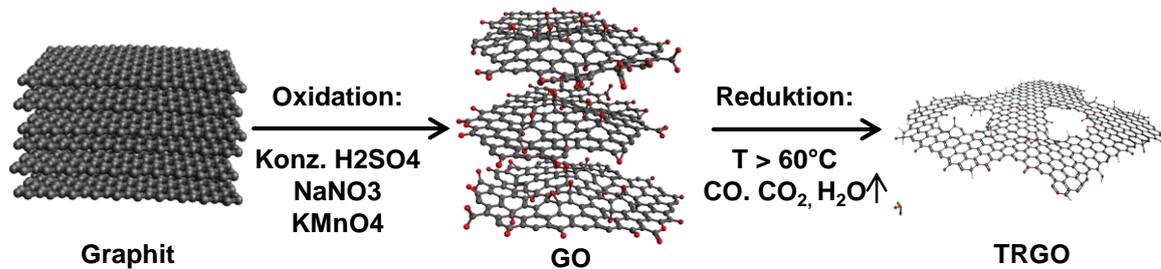


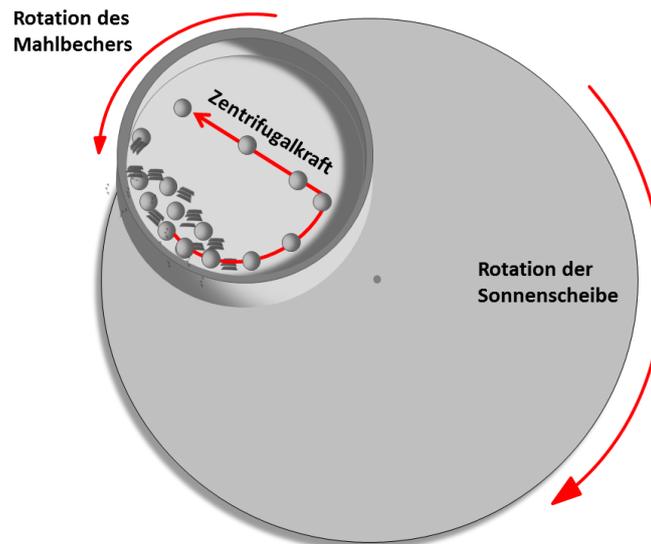
Abbildung 13: Darstellung von TRGO ausgehend von Graphit über Graphitoxid.

Die Oxidation erfolgt somit auf Kosten des aromatischen  $\pi$ -Systems, was zu einer Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit auf  $5 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  führt.<sup>[119]</sup> Damit ist GO ein Isolator, weist jedoch beim Anlegen einer Spannung von 10 V fast Eigenschaften eines Halbleiters auf.<sup>[119]</sup> Dieses Verhalten wurde bereits in elektrochemischen Arbeiten genutzt.<sup>[120]</sup> GO ist jedoch thermolabil und zersetzt sich bereits ab Temperaturen über  $60^\circ\text{C}$ .<sup>[121]</sup> Damit ist es nur bedingt für den Einsatz in alltäglichen Elektronikbauteilen geeignet. Ab Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  wird diese Reduktion stark beschleunigt. Dabei bilden sich zwischen den Schichten  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ - und  $\text{CO}_2$ -Gase, die diese schlagartig auseinander treiben.<sup>[122,123]</sup> Abhängig von der Reduktionstemperatur lässt sich die Menge der abgespaltenen Gruppen und somit der Funktionalisierungsgrad des thermisch reduzierten Graphitoxids (TRGO) steuern.<sup>[124]</sup> Beispielsweise sinkt die Dispergierfähigkeit in polaren Medien mit steigender Temperatur, da weniger polare Gruppen vorhanden sind.<sup>[124]</sup> Für die Nutzung in Kondensatoren führen polare Gruppen zu einer höheren Kapazität, da sich mehr Elektrolyt-Moleküle anlagern können – die Reduktion bei niedrigen Temperaturen ist hier also von Vorteil. Die Abspaltung der Gruppen führt außerdem zur Wiederherstellung des  $\pi$ -Systems. Die dadurch wiedererlangte Leitfähigkeit steigt dabei mit der Reduktionstemperatur und kann durch Tempern der Probe bei  $1000^\circ\text{C}$  weiter erhöht werden.<sup>[124]</sup> Je nach Anwendung kann so zwischen hoher Polarität oder guter elektrischer Leitfähigkeit abgewogen werden. Durch die Abspaltung von Kohlenstoffoxiden besitzt das erhaltene TRGO eine gewellte Struktur mit vielen Defekten,<sup>[122]</sup> die maximal erreichbare Leitfähigkeit liegt also immer unter der von idealem Graphen. Die Reduktion kann nicht nur durch erhöhte Temperatur, sondern auch auf

chemischem Wege erfolgen. Dafür werden GO-Dispersionen meist mit Hydrazin<sup>[121,125–127]</sup> oder Natriumborhydrid<sup>[128]</sup> versetzt. Diese hochgiftigen Substanzen konnten zwar durch verträglichere Substanzen wie Vitamin C<sup>[99,129]</sup> oder sogar grünem Tee<sup>[130]</sup> ersetzt werden, dies führte jedoch zu einer langsameren Reaktion. Die chemische Reduktion eignet sich somit nur für den Labormaßstab. Sie hat aufgrund von Verunreinigungen durch Reduktionsmittelrückstände,<sup>[127]</sup> der Notwendigkeit von nasschemischen Verfahren und schließlich durch die Giftigkeit der meisten Reduktionsmittel keine großtechnische Bedeutung.

## **1.7 Vermahlung und mechano-chemische Funktionalisierung von Graphit in der Kugelmühle (MG)**

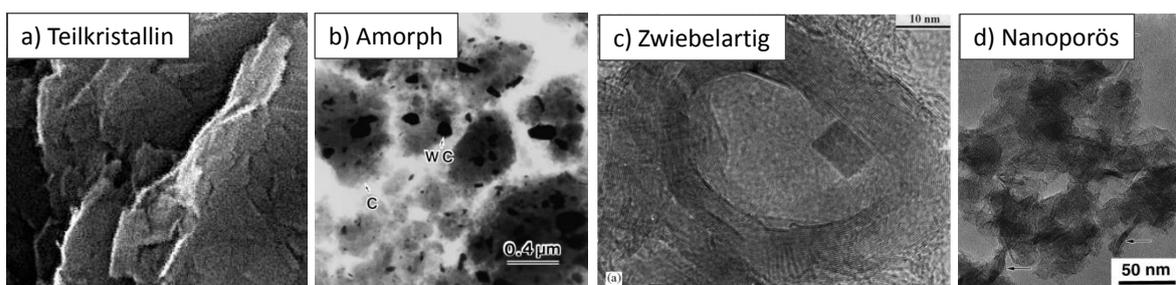
Da Graphen aus einzelnen Graphitschichten besteht, liegt der Versuch nahe, diese durch mechanisches Vermahlen zu exfolieren. Bereits 1950 gab es erste Untersuchungen zur mechanischen Verarbeitung von Graphit. Ein reges Interesse auf diesem Gebiet entwickelte sich jedoch erst durch die „Entdeckung“ von Graphen von *GEIM* und der Suche nach neuen Materialien für elektrochemische Anwendungen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf einer Zerkleinerung parallel zu den Schichten. Die für diese Delamination nötigen Scherkräfte werden meist durch umherschleudernde Kugeln in einer Mahlkammer erzeugt, wie sie beispielsweise in Trommelmühlen in großem Maßstab verwendet werden. Dabei gelangen die einzelnen Partikel zwischen die Kugeln oder zwischen Kugel und Wand und werden dort großen Kräften ausgesetzt. Im Labormaßstab lassen sich die enormen Kräfte in Planetenkugelmühlen erzeugen. Hierbei dreht sich die rotierende Mahlkammer zusätzlich auf einer gegenläufigen Sonnenscheibe, wodurch auf kleinem Raum große Scherkräfte erzeugt werden können. Der Aufbau ist in Abbildung 14 gezeigt.



**Abbildung 14:** Schema einer Planetenkugelmühle mit entgegen einander rotierender Sonnenscheibe und Mahlkommer.

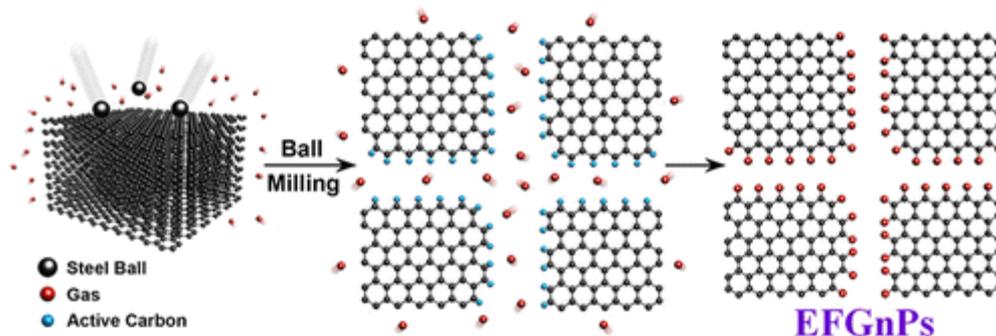
Neben einer Mahlkommer aus Stahl gibt es im Labormaßstab weiterhin die Möglichkeit Kugeln und Mahlkommer aus Keramik zu verwenden. Dies verringert den Abrieb und mögliche Rückstände im Produkt und erhöht somit die maximale Mahldauer. Durch den Ersatz von Stahl werden so Eisenrückstände im Produkt vermieden, die bei langen Mahldauern (> 1 Tag) bis zu zweistelligen Gew.-% betragen können.<sup>[131]</sup>

Bei der Vermahlung werden die Schichten jedoch nicht nur delaminiert sondern auch senkrecht zur Wachstumsrichtung gebrochen. Zwar lassen sich die Parameter wie Mahldauer, Anzahl und Größe der Kugeln und auch der Druck in der Mahlkommer einstellen, der Mahlprozess als solches ist jedoch immer unkontrolliert. Die erhaltenen Produkte weisen deshalb meist eine breite Größenverteilung von teilkristallinen und amorphen Kohlenstoffen und nur selten monolagige Graphen-Schichten auf. Durch Kontrolle der Prozessparameter lässt sich das Ergebnis jedoch in Richtung bestimmter Morphologien lenken, wie in Abbildung 15 dargestellt ist.



**Abbildung 15:** Aufnahmen von a) teilkristallinen,<sup>[132]</sup> b) amorphen,<sup>[133]</sup> c) zwiebelartigen<sup>[134]</sup> und d) nanoporösen<sup>[135]</sup> Strukturen von MG.

So wurden nach einer Mahldauer von 20 h teilkristalline Strukturen erhalten.<sup>[132]</sup> Bei einer Steigerung auf 206 h waren hingegen nur noch amorphe Strukturen zu beobachten.<sup>[133]</sup> Weiterhin wurde von zwiebelartigen<sup>[134]</sup> und nanoporösen<sup>[135]</sup> Kohlenstoffen mit Oberflächen von bis zu  $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  berichtet, wenn das Ausgangsmaterial 150 - 250 h unter Argon-Atmosphäre in einer Stahlkammer vermahlen wurde. Zur Charakterisierung wurden die Produkte nicht nur mit bildgebenden Methoden untersucht. Im Raman-Spektrum zeugt eine Zunahme des D-Peaks von mehr Defektstellen und einer Abnahme der kristallinen Bereiche. Gleiches führt zu einer Zunahme von freien C-gebundenen Radikalen, welche mittels ESR untersucht wurden und der Zunahme von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen, die mittels XPS nachgewiesen werden konnten.



**Abbildung 16:** Schema der Vermahlung von Graphit in der Kugelmühle und der Bildung von reaktiven Kohlenstoffzentren, die mit reaktiven Zusätzen (Gase, Additive) abreagieren.<sup>[136]</sup> Adapted with permission from <sup>[136]</sup>. Copyright 2013 American Chemical Society.

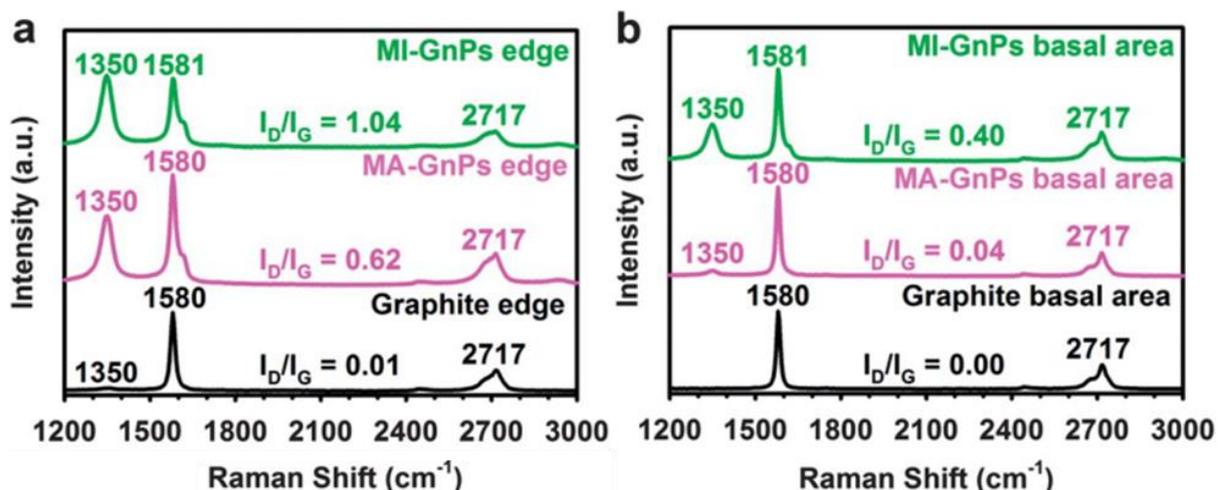
Beim Brechen der Sichten entstehen viele reaktive Kohlenstoffzentren (Abbildung 16). Dabei kann der Bindungsbruch homolytisch zu Radikalen oder heterolytisch zu einer positiven und einer negativen Ladung erfolgen. Wird reiner Graphit unter inerter Atmosphäre vermahlen und die Kammer an Luft geöffnet, reagiert dieser mit dem Luftsauerstoff und Kohlendioxid. Bei dieser exothermen Oxidation kann es sogar zu einem Entzünden des Kohlenstoffmaterials kommen. Dies führt zu einem mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiertem Mühlengraphen. Diese meist unerwünschte, unkontrollierte Reaktion und die hohe Reaktivität des vermahlenden Kohlenstoffs lässt sich jedoch auch schon während des eigentlichen Mahlprozesses gezielt nutzen. Dafür können, neben der Wahl des Mahlkammermaterials (Fe,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlO}_2$ ) reaktive Gase und Additive zugesetzt werden. In Tabelle 1 sind einige Beispiele mit Additiven und den jeweils eingeführten funktionellen Gruppen zusammengefasst.

**Tabelle 1:** Übersicht der beim Mahlen von Graphit in der Kugelmühle verwendeten Additive und dadurch eingeführten funktionellen-Gruppen.

Gas-Atmosphäre, Additiv	Funkt. Gruppe	Ref.
CO <sub>2</sub> -Trockeneis, CO <sub>2</sub> -Gas	-CO <sub>2</sub> H	[136,137]
NH <sub>3</sub>	-NH <sub>2</sub>	[137]
Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>	-Cl, -Br, -I	[138,139]
H <sub>2</sub>	-H	[136,139]
N <sub>2</sub>	-N=N-	[140]
S <sub>8</sub> , SO <sub>3</sub>	-SH, -SO <sub>3</sub> H	[136,141]
P <sub>rot</sub>	-P(O)(OH) <sub>2</sub>	[142]
Maleinimid, Maleinsäureanh.	Imid, Anhydrid	[143,144]

Ein Zusatz von Sauerstoff führte beispielsweise zu größeren Partikeln im Vergleich zu einem Vermahlen unter Argon, da der Sauerstoff freie Radikale fängt und ein beschleunigtes Abbauen verhindert wird. Weiterhin konnten mittels N<sub>2</sub>-Gas bei 3 bar und 24 h Mahldauer bis zu 6,3 % Stickstoff gebunden werden. Mittels XPS-Messungen wurde dieser pyridinischen und pyrrolischen Strukturen zugeordnet. Über die Wahl geeigneter Gase lassen sich auf diese Art viele funktionelle Gruppen wie beispielsweise -CO<sub>2</sub>H, -NH<sub>2</sub>, -SH und -SO<sub>3</sub>H Gruppen einführen.<sup>[136,137,141]</sup> Auch Festkörper-Reaktionen sind möglich. Einzelne Publikationen berichteten von einem Vermahlen mit rotem Phosphor und anschließendem Luftkontakt, welcher zu Phosphonat-Gruppen führte, die sich als Flammschutzmittel eignen.<sup>[142]</sup> Ein Zusatz von elementarem Schwefel führte weiterhin zu -SH und -SO<sub>3</sub>H Gruppen.<sup>[141]</sup> Vor allem die Forschungsgruppe um *BEAK et al.* hat zahlreiche Publikationen, die sich mit unterschiedlichen Halogenierungen, und auch mit Diels-Alder Reaktionen an Graphit beschäftigen.<sup>[137,140,141,143-147]</sup> Die meisten Veröffentlichungen berichten von hohen Funktionalisierungsgraden. Der Mechanismus der Anbindung und die Spezies der erhaltenen funktionellen Gruppen sind jedoch nicht immer vollständig belegt. Die Produkte wurden jeweils 48 h gemahlen und anschließend an Luft abreagiert.<sup>[138,145]</sup> Demnach führt die Reaktion der reaktiven Kohlenstoffzentren mit den elementaren Halogenen wie Iod, Chlor und Brom zu einer Schichtaufweitung am Rand bei gleichzeitiger Delamination der Flocken. Die Aufweitung am Rande der Flocken wird durch eine Verschiebung des [002]-Reflexes im XPS-Spektrum belegt, die Delamination durch eine Abnahme von ebendiesem.<sup>[138]</sup> Allerdings würde eine Amorphisierung des Graphits zu dem gleichen Ergebnis führen und wäre mit den Mikroskopie-Daten besser

vereinbar. Auch ist die Zuordnung der Signale im XPS-Spektrum zumindest fragwürdig. Vorhandene Iod-Signale wurden kovalenten Kohlenstoff-Iod Bindungen und elementarem Iod zugeordnet,<sup>[138]</sup> die Zuordnung scheint dabei jedoch nicht immer mit vorhandenen Literaturdaten übereinzustimmen.<sup>[148,149]</sup> Die so erhaltenen mit Iod bzw. Sulfonsäuregruppen funktionalisierten MGs wurden hinsichtlich ihres Potentials als kostengünstiger und umweltfreundlicher Ersatz für Pt/C-Katalysatoren bei der Sauerstoff-Reduktion in Brennstoffzellen untersucht.<sup>[145]</sup> Durch Einbringen von polaren Gruppen in die Kohlenstoffstruktur ist zu erwarten, dass Sauerstoff besser absorbiert wird und somit elektrochemisch aktiver ist. Dies konnte durch cyclovoltametrische Untersuchungen bestätigt werden.<sup>[145]</sup> Auch komplexe Reaktionen wie die *SUZUKI*-Kupplung<sup>[150]</sup> oder *KNOEVENAGEL*-Kondensation<sup>[151]</sup> scheinen in der Kugelmühle möglich zu sein. Neben rein organischen Synthesen wurde auch die Cycloaddition von Maleinsäureanhydrid und Maleimid an Graphit untersucht.<sup>[143]</sup> Dafür wurden Graphit und MA oder MI im Verhältnis 1 zu 2 für 48h gemahlen. Die Produkte wurden anschließend mit verd. HCl und THF gewaschen, um eventuelle Metallverunreinigungen und Eduktrückstände zu entfernen. Über TGA- und EA-Messungen konnte eine Anbindung von ca. 20 Gew.-% Maleimid nachgewiesen werden. Um die Anbindung genauer zu charakterisieren, wurden ortsaufgelöste Raman-Spektren an den Rändern und auf den Flächen der Flocken durchgeführt. Durch Vergleich der Intensitäten von D- und G-Bande wurde auf eine nahezu ausschließliche Anbindung an den Kanten geschlossen (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Ortsaufgelöste Raman-Spektren von reinem und mit MI bzw. MA vermahlenem Graphit von a) den Kanten und b) der Oberfläche der Flocken.<sup>[143]</sup> Adapted with permission from <sup>[143]</sup>. Copyright 2013 American Chemical Society.

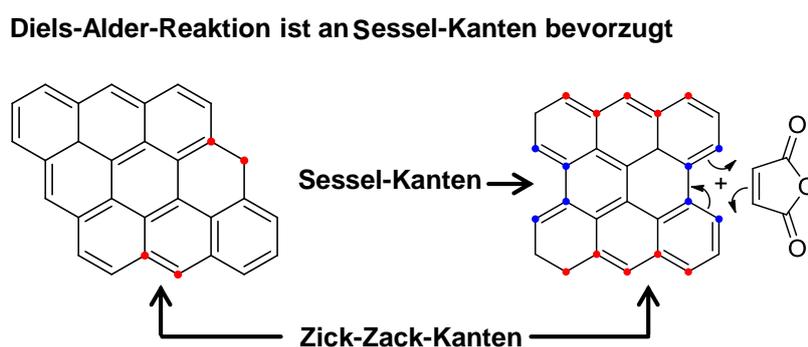
Die Vermahlung von Graphit und Additiven in der Kugelmühle scheint somit ein schneller und kostengünstiger Zugang zu größeren Mengen kovalent funktionalisierter Kohlenstoffe zu sein. Die Produkte sind hinsichtlich ihrer Morphologie jedoch weit von idealem Graphen entfernt und müssen sich in elektrochemischen Anwendungen erst noch beweisen.

## 1.8 Funktionalisierung von Graphen *via* Diels-Alder-Reaktion

Eine Funktionalisierung von (idealem) Graphen gestaltet sich bisweilen schwierig. Die Schichten sind ähnlich wie andere Kohlenstoffanalogen (CNTs, Fullerene) thermodynamisch sehr stabil und können meist nur unter harschen Bedingungen zur Reaktion gebracht werden (vgl. Abschnitt 1.6 und 1.7). Dabei kommt es jedoch zu der Bildung von Defekten und damit zu einem Verlust der hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften. In Berechnungen und ersten Forschungsberichten scheinen Cycloadditionen jedoch eine vielversprechende Methode zu sein, Graphene unter weitestgehendem Erhalt ihrer Struktur zu funktionalisieren. Verschiedene Arbeitsgruppen berichten von der erfolgreichen Funktionalisierung von Graphen *via* 1,3-dipolarer Addition,<sup>[152–157]</sup> [2+2]-Cycloaddition<sup>[158–160]</sup> und der [2+1]-Cycloaddition<sup>[161,162]</sup> an Graphen. Weiterhin gibt es seit 2011 auch Publikationen, die sich mit der Rolle von Graphen als Dien und Dienophil in Diels-Alder-(DA) Reaktionen beschäftigen.<sup>[163–167]</sup> SARKAR *et al.* untersuchten sowohl die Reaktivität gegenüber Dienen wie 9-Methylantracen (9-MA) und 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien (DMBD), als auch gegenüber Dienophilen wie Tetracyanoethylen (TCNE) und Maleinsäureanhydrid (MA).<sup>[163]</sup>

Demnach laufen die Reaktionen von 9-MA, DMBD und MA nur bei erhöhter Temperatur (~ 130 °C), mit TCNE jedoch schon bei Raumtemperatur ab. Die Additionsprodukte zeigten jedoch endothermes Verhalten, sodass bei der Reaktion mit MA ab 150 °C, bei TCNE bereits ab 100 °C die Retro-Diels-Alder (RDA) Reaktion überwog und sich das Produkt zersetzte. Dieses Verhalten wurde schon genutzt, um Graphen in hoher Ausbeute als Dispersionen zu gewinnen.<sup>[167]</sup> Für die Versuche mit 9-MA und DMBD lag die Temperatur für die Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 150 °C um 20 °C höher als die der Dienophilen. Dies impliziert ein Überwiegen des dienophilen Charakters von Graphen. Trotzdem zeigt sich, dass beide Reaktionsarten möglich sind. Die Charakterisierung der Proben erfolgte neben IR- hauptsächlich über Raman-Spektroskopie. Die erfolgreiche kovalente Anbindung wurde, wie in der Literatur üblich, mit einem Anstieg des D-Bandes

und dem  $I_D/I_G$ -Verhältnisses begründet.<sup>[163]</sup> Die zunächst nur experimentell erbrachten Ergebnisse konnten größtenteils von *HOUK*<sup>[164]</sup> und *DENIS et al.*<sup>[165]</sup> rechnerisch unterstützt werden. Die Berechnungen wurden hier an unterschiedlichen Stellen einer theoretischen Graphenflocke durchgeführt. Demnach unterscheidet sich die Reaktivität der Oberfläche einer Flocke stark von deren Kanten. Diese wiederum lassen sich in Zick-Zack- oder Sesselstrukturen unterteilen. Hinzu kommen weitere Defekte innerhalb der Struktur. Ein Schema der möglichen Reaktionsstellen ist in Schema 1 gegeben.



**Schema 1:** Übersicht der verschiedenen Kanten einer Graphenflocke.

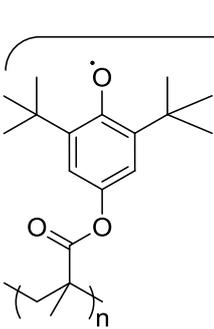
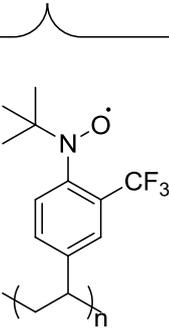
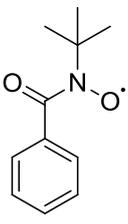
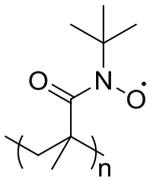
Die kovalente Reaktion findet bevorzugt an den Kanten oder Defekten statt, da eine Reaktion auf der Oberfläche einen größeren Teil der Struktur und des  $\pi$ -Systems beeinträchtigen würde. Nach den Berechnungen ist eine Diels-Alder-Reaktion aufgrund des höheren Energieniveaus fast aller Produkte nur unter Wärmezufuhr möglich, die Bildung von  $\pi$ -Komplexen von den organischen Molekülen mit Graphen ist jedoch teilweise exotherm. Dies ist beispielsweise bei der Reaktion von MA und TCNE der Fall, was die Ergebnisse von *SARKAR et al.*, die ausschließlich von einer kovalenten Anbindung sprechen, zumindest teilweise in Frage stellt. *RAO et al.* beschrieben bereits, dass TCNE und Graphen Charge-Transfer-Komplexe bilden, die ebenfalls einen Anstieg des D-Bandes im Raman-Spektrum hervorrufen.<sup>[168]</sup> Trotzdem erfolgt die Beweisführung in vielen aktuellen Beiträgen über die Funktionalisierung von Graphen hauptsächlich über Raman-Spektroskopie. Hier sollten unbedingt weitere Analysemethoden herangezogen werden, um eindeutig zwischen der Bildung von Komplexen und einer kovalenten Anbindung zu unterscheiden.

## 2 Aufgabenstellung

Die fortschreitende Miniaturisierung von tragbaren Geräten und das weltweit immer größer werdende Verlangen nach portabler Energie stellt Industrie und Forschung zurzeit vor große Herausforderungen. Es werden Energiespeicher mit immer höheren Kapazitäten benötigt, gleichzeitig sind die Ressourcen für gängige Speicher wie Li-Ion-Akkus begrenzt.<sup>[169]</sup> Zusätzlich sind die verwendeten Materialien toxikologisch bedenklich, sodass die Umwelt belastet wird.<sup>[18]</sup> Das Ziel dieser Arbeit war es daher im Bereich der organischen Energiespeicher neue Materialien für Elektroden zu entwickeln, die ohne den Einsatz von Metallen auskommen und somit unabhängig von endlichen Ressourcen herzustellen sind. Diese sollten aus einer Kombination von Graphen und elektrochemisch aktiven organischen Komponenten bestehen. Dabei sollten sowohl neue Stoffe für die Verwendung in organischen-radikal-Batterien (ORBs) als auch in Superkondensatoren (SCs) erforscht werden.

### 2.1 Neue Anodenmaterialien für ORBs auf Basis von Hydroxamsäuren

Bisherige redoxaktive Polymere für Anoden in organischen Batterien auf Basis von Phenoxy-<sup>[36]</sup> oder Nitroxyl-Radikalen<sup>[45]</sup>, sind entweder nur aufwendig und kostenintensiv herzustellen oder besitzen hohe Molmassen pro aktiver Radikaleinheit und damit geringere Ladungsdichten (vgl. Abbildung 18 A & B).

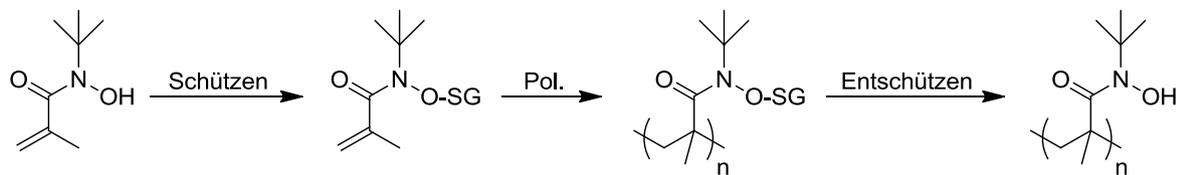
	Literaturbekannt			Zielverbindung:
				
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
$M_w$ pro Radikal [g mol <sup>-1</sup> ]	287	258	/	156 → Geringeres Gewicht
Ladungsdichte [Ah Kg <sup>-1</sup> ]	93	104	/	171 → Erhöhte Kapazität
SEP [V vs Ag/AgCl]	-0,6	-0,7	-0,6	- ? → Negatives SEP

**Abbildung 18:** Vergleich der elektrochemischen Eigenschaften von literaturbekannten Verbindungen mit der Zielverbindung.<sup>[36,45]</sup>

In dieser Arbeit sollte ein neues redoxaktives Polymer synthetisiert werden, welches sich als Einsatz in Anoden eignet und dessen Monomereinheiten ein geringeres Molekulargewicht als literaturbekannte Verbindungen besitzen.<sup>[36,45]</sup>

Die aktiven Zentren sollten auf sterisch geschützten Hydroxamsäuren basieren, da diese eine reversible Redoxreaktion bei  $-0,6\text{ V}$  eingehen (Abbildung 18 C).<sup>[48]</sup> Als Polymerrückgrat sollte Polymethacrylat verwendet werden, da dieses ein geringes Molekulargewicht besitzt. Eine Kombination dieser beiden Komponenten könnte die theoretische Energiedichte einer Anode, verglichen mit bisherigen Literaturdaten, etwa verdoppeln (Abbildung 18 D).

Das in Schema 2 gezeigte Monomer sollte zunächst synthetisiert und elektrochemisch untersucht werden.



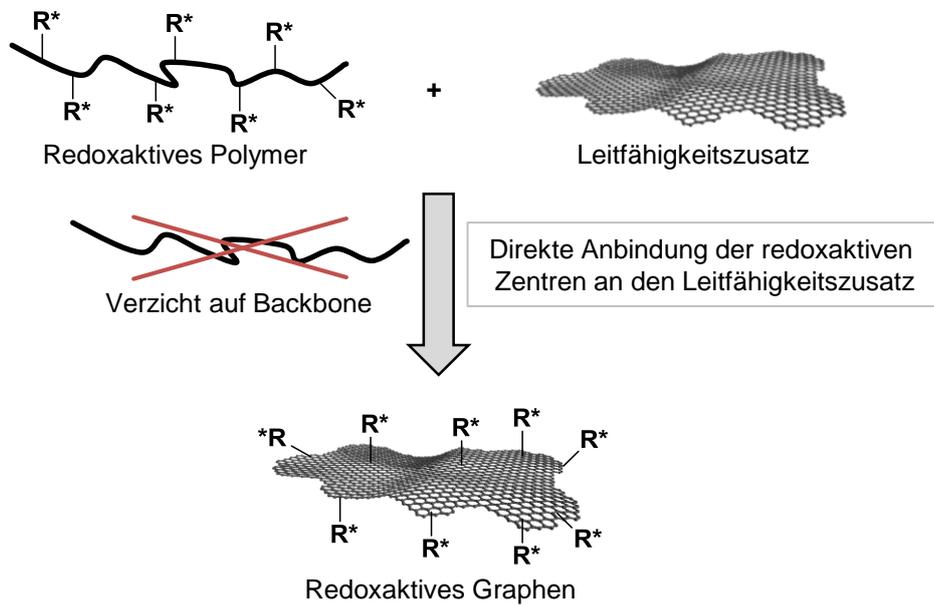
**Schema 2:** Darstellung des redoxaktiven Polymers mit einer Hydroxamsäurefunktion.

Anschließend sollte die Hydroxamsäure mit Silyl-Gruppen geschützt werden, damit das Monomer kontrolliert polymerisiert werden kann. Nach erfolgter Polymerisation sollte das redoxaktive Polymer elektrochemisch untersucht werden, ob es sich als potentielles Material für Anoden eignet.

## 2.2 Funktionalisierung von Graphen *via* Diels-Alder Reaktion mit redoxaktiven Dienophilen

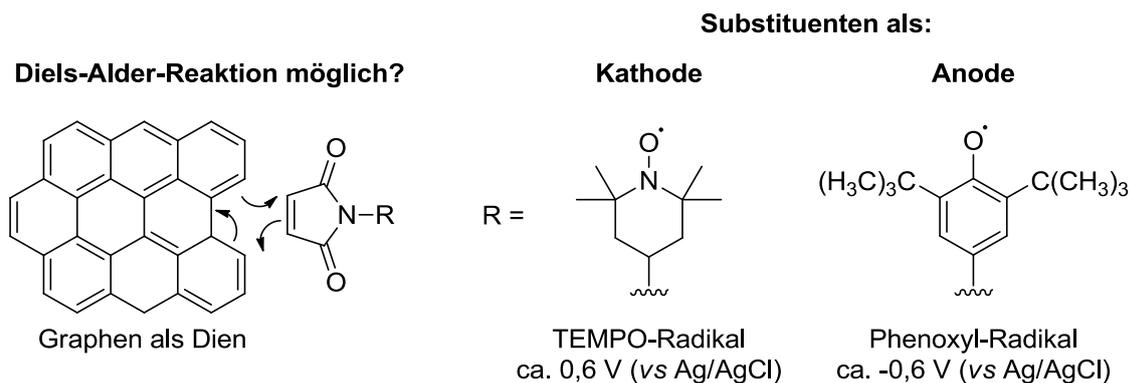
Bisher basieren die Elektroden von organischen Batterien auf einem physikalischen Blend aus einem redoxaktiven Polymer, welches selbst nicht elektrisch leitend ist und einem Leitfähigkeitszusatz auf Kohlenstoffbasis.<sup>[20,37,43]</sup> Die aktiven Gruppen, die zur Speicherung von Energie benötigt werden, befinden sich dabei auf dem Polymerrückgrat. Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand darin, die aktiven Gruppen direkt an den Leitzusatz, in diesem Fall Graphen, kovalent zu binden (Abbildung 19). Hierdurch könnte Gewicht eingespart und somit die Energiedichte erhöht werden. Durch die direkte Bindung des Leitvermittlers mit der aktiven Gruppe wäre zudem eine schnellere

Elektronenübertragung zu erwarten, was ein schnelleres Be- und Entladen ermöglichen könnte.



**Abbildung 19:** Direkte Anbindung der redoxaktiven Zentren an Graphen.

Die Funktionalisierung sollte mittels Diels-Alder-Umsetzung erreicht werden, welche bei Graphen aktuell erforscht wird (Abbildung 20) und neue Möglichkeiten bietet, dieses gezielt zu funktionalisieren.<sup>[163,165,166]</sup> Bisher gibt es jedoch vergleichsweise wenig Literatur, die über grundlegende Reaktionen von Graphen mit Maleinsäureanhydrid oder Tetracyanoethylen hinausgeht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte die in der Literatur beschriebene Diels-Alder-Reaktion anhand der Umsetzung von Graphen mit Maleinimid evaluiert und anschließend auf redoxaktive Systeme übertragen werden. Dazu sollten zwei, in Abbildung 20 dargestellten Maleinimid-Derivate synthetisiert werden, die redoxaktive Funktionalitäten besitzen und sich je nach Substituent als Material für Kathoden oder Anoden eignen.

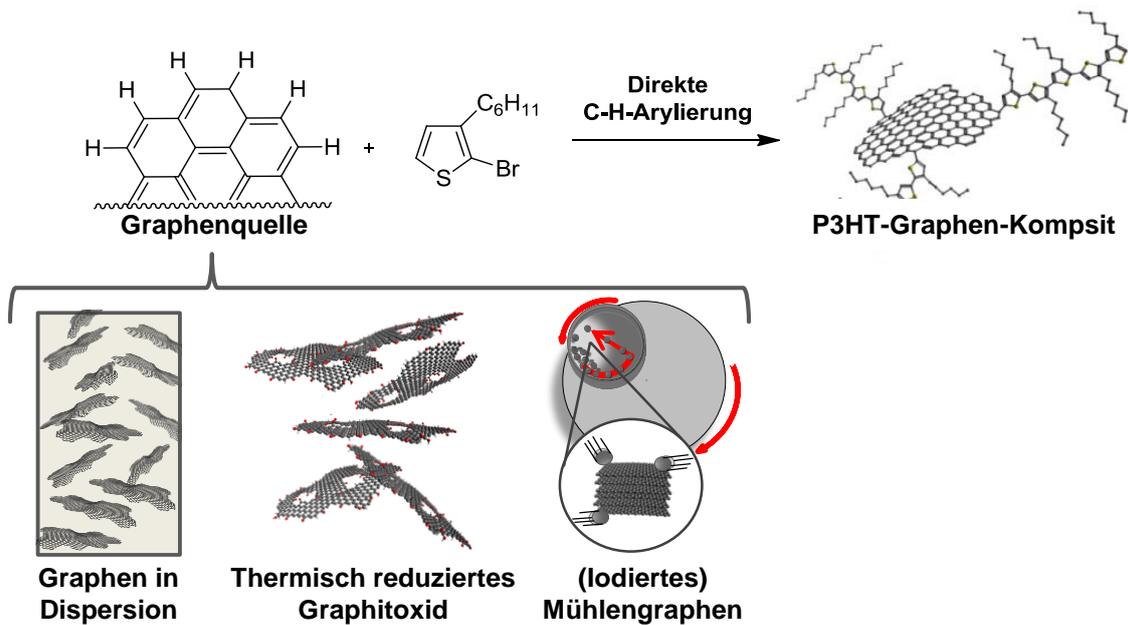


**Abbildung 20:** Graphen als Dien in einer Diels-Alder Reaktion mit einem Maleinimid-Derivat. Substituenten mit einer TEMPO- bzw. Phenoxyl-Funktionalität als Elektrodenmaterial.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Standardelektrodenpotentiale sollten eine TEMPO-Funktionalität (+ 0,6 V)<sup>[19,37]</sup> als Kathode und eine Phenoxyl-Einheit (- 0,6 V)<sup>[36]</sup> als Anode eingebracht werden. Anschließend galt es die Anbindung und das Vorliegen der aktiven Radikale durch ESR- und elektrochemische Messungen zu bestätigen.

### 2.3 *In-situ* Anbindung von P3HT an Graphen

Die Kombination aus dem konjugierten Polymer P3HT und Graphen lieferte in der Literatur bereits Materialien, die sich für den Einsatz in Superkondensatoren eignen.<sup>[82]</sup> Bisher wurde eine kovalente Bindung der beiden Materialien jedoch nur über zusätzliche Funktionalitäten wie Diazoniumsalze oder aufwendige Synthesen über Graphitoxid mit anschließender Reduktion erreicht.<sup>[82]</sup> In dieser Arbeit sollte die Möglichkeit untersucht werden, die Anbindung zu vereinfachen und dabei gleichzeitig das Verhältnis von Graphen zu P3HT durch geeignete Prozessparameter zu variieren. Die Synthese von P3HT sollte durch direkte C-H-Arylierung erfolgen, welche im Gegensatz zu anderen Übergangsmetall katalysierten Polymerisationen wie der *STILLE*-Kupplung<sup>[70]</sup> keine zusätzlichen und teils giftigen funktionellen Gruppen benötigt.<sup>[170]</sup> Für die kovalente Anbindung sollte die Polymerisation direkt in Gegenwart von Graphen durchgeführt werden, sodass die Anzahl an Reaktionsschritten minimiert wird. Die Polymerisationsbedingungen sollten ausgehend von den ausführlichen Untersuchungen von *THOMPSON* und *OZAWA et al.* optimiert werden.<sup>[72,75,76]</sup> Um ein möglichst breites Feld an Graphen-Derivaten zu untersuchen gilt es die Reaktion mit möglichst idealem, in Dispersion hergestelltem Graphen, wie auch mit thermisch reduziertem Graphitoxid und mit in der Kugelmühle mikronisiertem Graphit durchzuführen (Abbildung 21). Letzteres sollte zusätzlich mit Iod funktionalisiert werden, um die Anzahl an reaktiven Stellen zu erhöhen.



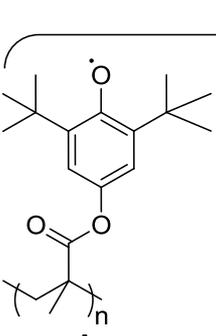
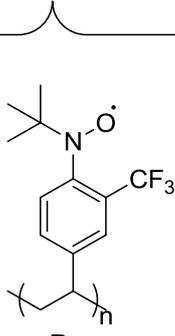
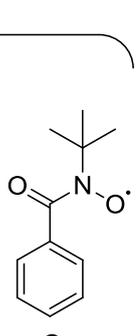
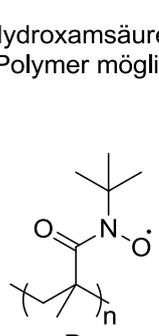
**Abbildung 21:** Funktionalisierung verschiedener Graphen-Quellen mit P3HT per direkter C-H-Arylierung.

Nach erfolgreicher Synthese sollte das freie, in Lösung polymerisierte P3HT durch GPC- und NMR-Messungen charakterisiert und dessen Regioregularität bestimmt werden. Ferner sollte die Zusammensetzung der mit P3HT funktionalisierten Graphene untersucht und eine Anbindung nachgewiesen werden. Abschließend sollte die Eignung derart erzeugter Verbindungen als Elektrodenmaterial in Superkondensatoren getestet werden.

### 3 Neue Anodenmaterialien auf Basis von N-Oxy-Radikalen auf Hydroxamsäuren

Bei der Suche nach neuen Materialien für Anoden in organischen Batterien ist es von großem Interesse die Speicherkapazität zu erhöhen. Dazu müssen neue Materialien mit geringerem Gewicht und negativerem Standardelektrodenpotential synthetisiert werden. Wie in Abbildung 22 gezeigt, konnte eine Absenkung des SEPs in der Literatur durch Verwendung von sterisch gehinderten Phenolen<sup>[36]</sup> oder N-Oxy-Verbindungen,<sup>[45]</sup> in deren Nähe elektronenziehende Gruppen eingebracht wurden, realisiert werden (Abbildung 22 A und B). Die Molekulargewichte dieser Verbindungen sind jedoch recht hoch. Die theoretisch maximalen Ladungsdichten betragen somit nur 93 bzw. 104 Ah·Kg<sup>-1</sup>.<sup>[36,45]</sup> In dieser Arbeit wurde deshalb untersucht ob es weitere N-Oxy Verbindungen gibt, die ebenfalls ein negatives SEP aufweisen, aber ein geringeres Gewicht pro Monomereinheit besitzen.

N-Oxy-Radikale sind stabil, wenn sie durch einen hohen sterischen Anspruch geschützt sind und keine Protonen in  $\alpha$ -Position besitzen. In der Literatur von 1996 findet sich eine Hydroxamsäure, die ein reversibles SEP bei -0,6 V (vs Ag/AgCl) aufweist (Abbildung 22 C).<sup>[48]</sup> Ausgehend davon sollte ein Polymethacrylat synthetisiert werden, welches eine Hydroxamsäure-Funktionalität als redoxaktive Einheit besitzt (Abbildung 22 D).

	Literaturbekannt			Zielverbindung:	
					Hydroxamsäure als Polymer möglich?
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>Vorteile:</b>
M <sub>w</sub> pro Radikal [g mol <sup>-1</sup> ]	287	258	/	156	→ Geringeres Gewicht
Ladungsdichte [Ah Kg <sup>-1</sup> ]	93	104	/	171	→ Erhöhte Kapazität
SEP [V vs Ag/AgCl]	-0,6	-0,7	-0,6	- ?	→ Negatives SEP

**Abbildung 22:** Vergleich der Eigenschaften von literaturbekannten Polymeren (A,B)<sup>[36,45]</sup> und Molekülen (C)<sup>[48]</sup> mit der Zielverbindung (D)

Das Molekulargewicht einer Wiederholungseinheit dieses Polymers beträgt  $156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Daraus resultiert über Gl. (1) eine theoretische spezifische Ladungsdichte von  $171 \text{ Ah}\cdot\text{Kg}^{-1}$ , die um 80 bzw. 70 % über den bekannten Verbindungen A und B liegt.

$$\text{Spez. Ladungsdichte} = \frac{Q}{m} = \frac{N_A}{M} Q \quad (1)$$

Mit:  $Q$  = Ladung

$m$  = Masse

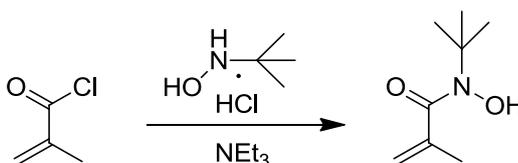
$M$  = Molare Masse

$N_A$  = Avogadrozahl

Im Folgenden ist zunächst die Synthese und Charakterisierung des Monomers beschrieben. Anschließend wurde die Hydroxamsäure geschützt und polymerisiert.

### 3.1 Synthese und Charakterisierung von N-tert-Butyl-N-hydroxymethacrylamid

Das Monomer *N*-tert-Butyl-*N*-hydroxy-methacrylamid (TBHMA) konnte wie in Schema 3 dargestellt über die Reaktion von Methacrylsäurechlorid mit einem Gemisch aus *N*-tert-butyl-hydroxalamin-hydrochlorid und Triethylamin synthetisiert werden.



**Schema 3:** Darstellung von TBHMA

Das Produkt wurde als weißer, nadelförmiger Feststoff erhalten. Das Vorliegen der Zielverbindung wurde wie in Abbildung 23 gezeigt per  $^1\text{H-NMR}$  nachgewiesen.

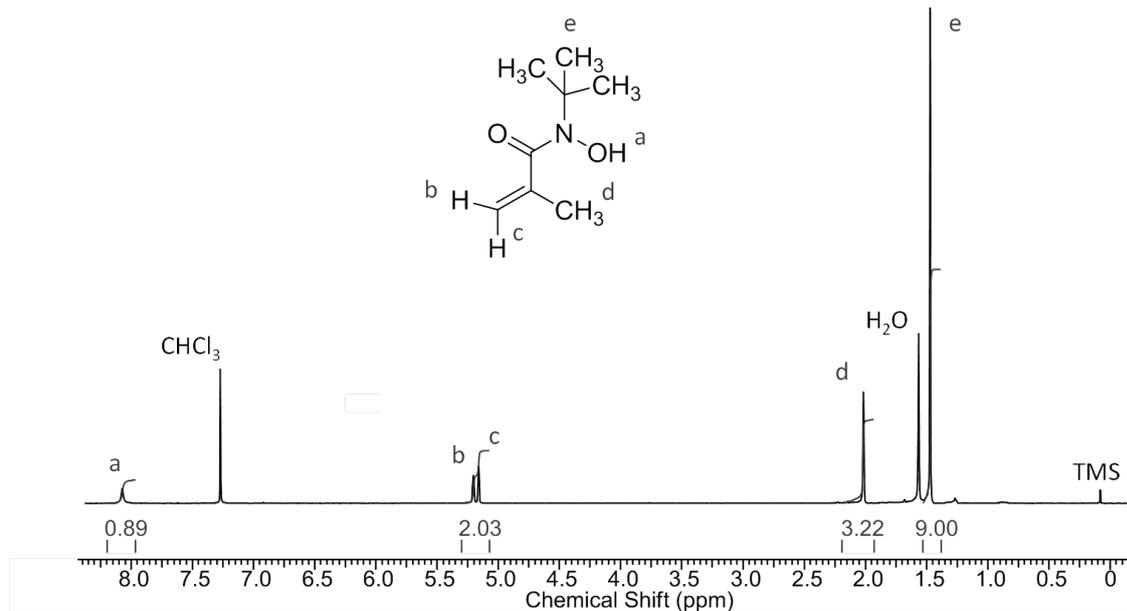
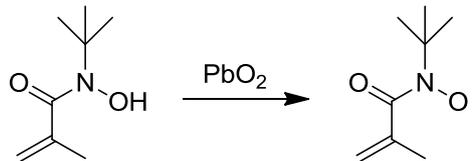


Abbildung 23: <sup>1</sup>H-NMR des synthetisierten TBHMA.

Für die elektrochemische Untersuchung wurde TBHMA mit Bleioxid oxidiert und in die radikalische Spezies *N*-tert-butyl-*N*-oxy-methacrylamid (TBOMA) überführt (Schema 4).



Schema 4: Oxidation von TBHMA zu TBOMA.

Die oxidierte Verbindung wurde mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Der gemessene Strom ist in Abbildung 24 gegen die angelegte Spannung aufgetragen.

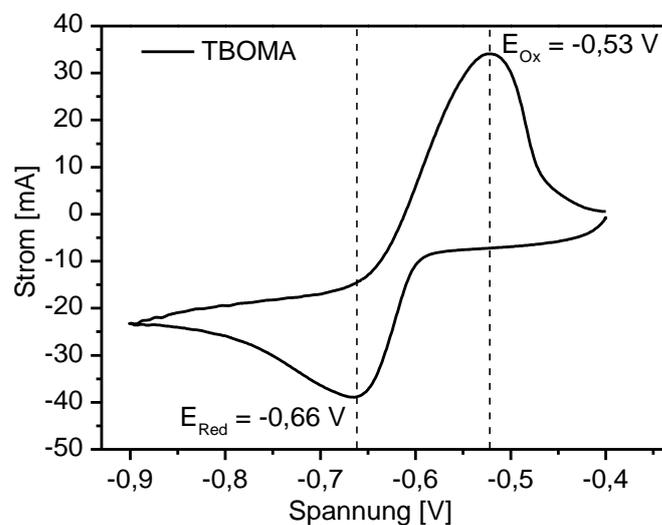


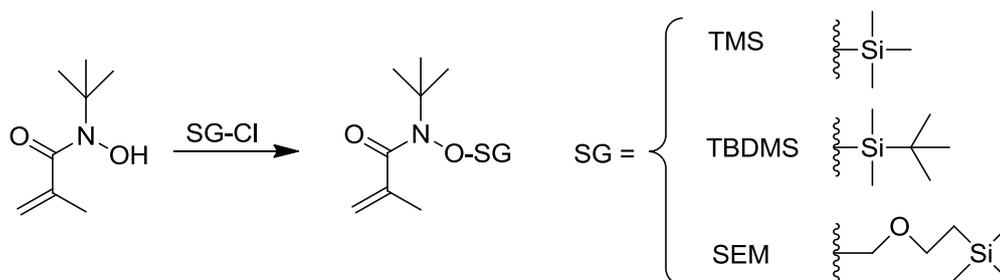
Abbildung 24: CV-Messung von TBOMA bei 100 mV·s<sup>-1</sup> mit GC-Elektrode gegen eine Ag/AgCl Referenz in MeCN mit 0,1 M TBAFB.

Es konnte sowohl eine Oxidation bei  $-0,53\text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) als auch eine Reduktion bei  $-0,66\text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) gemessen werden. Die Verbindung weist somit ein reversibles Redoxverhalten mit einem SEP bei  $-0,60\text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) auf. Dieser Wert liegt genau bei den bisherigen, in der Literaturbeschriebenen, Anodenmaterialien.<sup>[36,45]</sup> Somit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Hydroxamsäuren durch Oxidation für elektrochemische Anwendungen zu aktivieren. Da sie zudem ein reversibles, negatives Redoxpotential besitzen, können sie grundsätzlich als aktive Gruppen in Anoden Verwendung finden.

## 3.2 Polymerisation und Charakterisierung von TBHMA

### 3.2.1 Schützen des Monomers

Das Proton der Hydroxamsäure lässt sich mit einem Pks von ca. 9 relativ leicht abstrahieren.<sup>[171]</sup> Aus diesem Grund konnte das Monomer nicht per radikalischer oder anionischer Polymerisation umgesetzt werden. Für eine Polymerisation musste die N-Oxy-Funktion zunächst geschützt werden. Dafür wurde TBHMA mit den drei in Schema 5 gezeigten Silylethern umgesetzt.



**Schema 5:** Synthesestrategie und eingesetzte Schutzgruppen (SG) im Zuge der Herstellung des Monomers.

Für die Reaktion wurde die Hydroxamsäure zunächst mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend mit den entsprechenden Chloriden versetzt. Bei den Reaktionen mit Trimethylsilan und *Di*-methyl-*t*-butylsilan konnte kein Umsatz erreicht werden. Dies ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Schutzgruppen und der mit *t*-Butyl substituierten Hydroxamsäure zurückzuführen. Die Reaktion mit SEM-Cl verlief jedoch quantitativ. Dabei wurde eine klare viskose Flüssigkeit erhalten, die per  $^1\text{H-NMR}$  charakterisiert wurde (Abbildung 25).

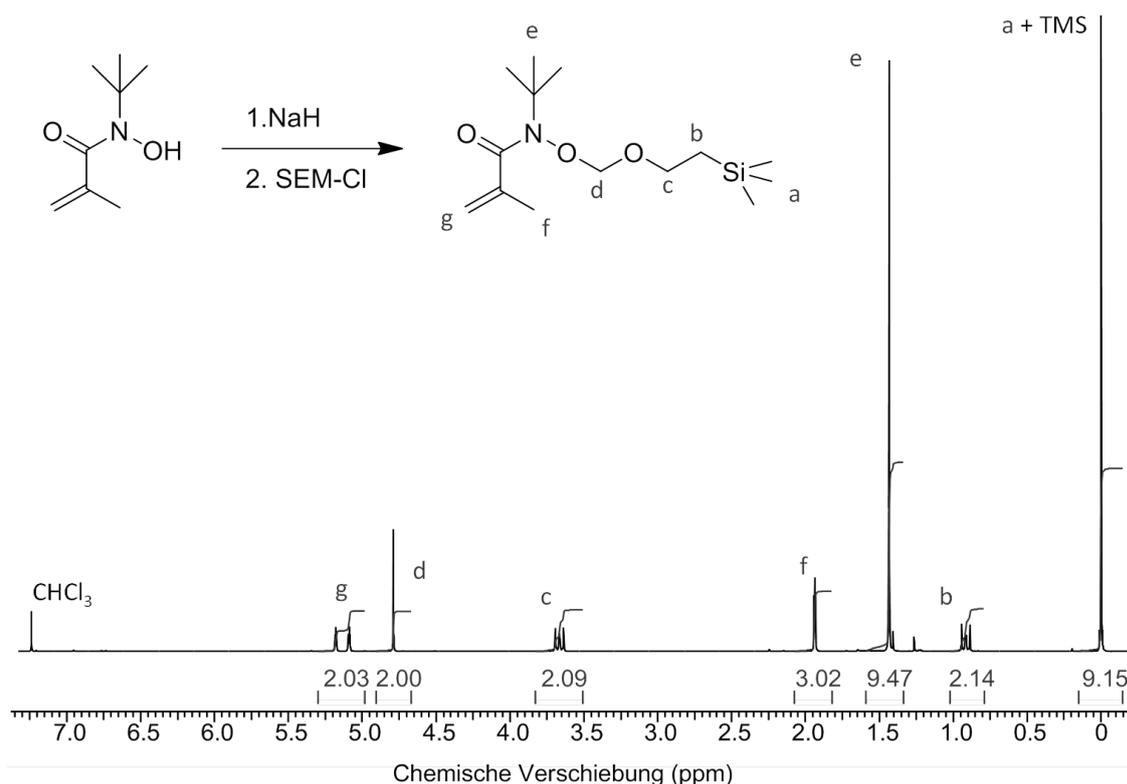
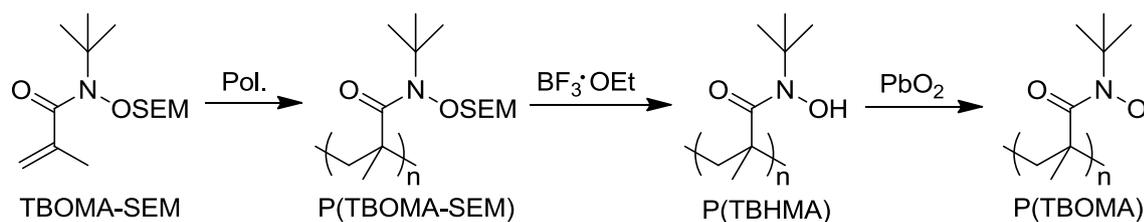


Abbildung 25:  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum der Verbindung TBOMA-SEM.

### 3.2.2 Polymerisation von TBOMA-SEM

Für das Zielpolymer Poly-TBOMA wurde das geschützte Monomer zunächst polymerisiert, dann entschützt und anschließend zur aktiven radikalischen Spezies oxidiert. Die Syntheseroute ist in Schema 6 dargestellt.



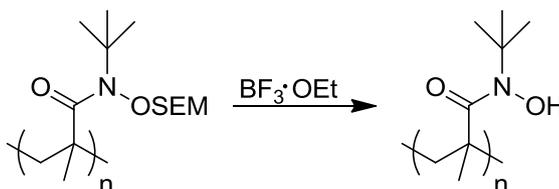
Schema 6: Syntheseroute von P(TBOMA).

Die Polymerisation erfolgte in Toluol mit AIBN als Initiator. Es wurde ein Monomer : Initiator Verhältnis von 50 : 1 verwendet. Nach einer Reaktionszeit von 5 Tagen wurde das Produkt in MeCN gefällt. Das erhaltene Polymer Poly(TBOMA-SEM) besaß ein zahlenmittleres Molekulargewicht von  $M_n = 5,2 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Reaktionsparameter und Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst

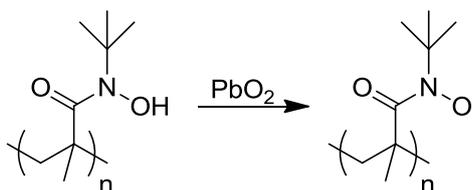
**Tabelle 2:** Polymerisationsparameter und GPC-Messungen von P(TBOMA-SEM).

Proben-ID	TBOMA-SEM [mmol·ml <sup>-1</sup> ]	AIBN [mol-%]	M <sub>n</sub> [mol]	M <sub>w</sub> [mol]	PDI
Poly(TBOMA-SEM)	1,2	0,02	5,2·10 <sup>3</sup>	9,4·10 <sup>3</sup>	1,8

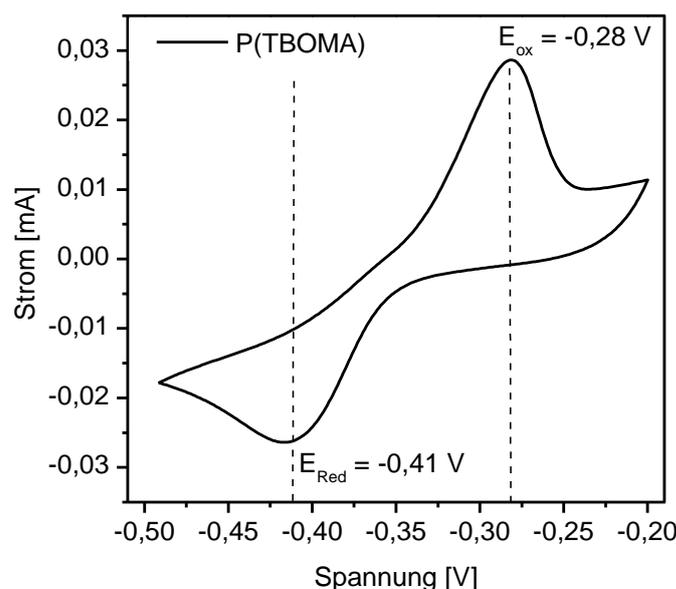
Nach erfolgter Polymerisation wurden die Hydroxamsäurefunktionen mit einem Überschuss an BF<sub>3</sub>·OEt in Toluol : THF (1 : 1, v : v) entschützt (Schema 7).

**Schema 7:** Entschützen der Hydroxamsäure durch Abspaltung der SEM-Gruppe.

Für die Aktivierung wurde das entschützte Polymer, analog zum Monomer, mit Blei(IV)oxid oxidiert und in die radikalische Spezies überführt (Schema 8).

**Schema 8:** Oxidation von P(TBHMA).

Um die Eignung des Zielpolymers als Material für Anoden zu evaluieren, wurde P(TBOMA) per Cyclovoltammetrie in MeCN mit einer Platin-Elektrode untersucht. Die Messung ist in Abbildung 26 gezeigt.



**Abbildung 26:** CV-Kurve von P(TBOMA) gemessen bei  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  mit einer Pt-Elektrode gegen einen Ag/AgCl-Standard in MeCN mit  $0,1 \text{ M}$  TBAFB.

Auch im Polymer konnte eine reversible Redoxreaktion detektiert werden. Das Maximum der Oxidation liegt bei  $E_{\text{Ox}} = -0,28 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl). Die Reduktion wurde bei  $E_{\text{Red}} = -0,41 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) detektiert. Aus der Mitte der Werte ergibt sich ein reversibles Potential bei  $E_{\text{Redox}} = -0,35 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl). Im Vergleich zu dem Monomer TBOMA ist das Potential um  $0,25 \text{ V}$  erhöht. Dies ist durch das Fehlen der Doppelbindung des Methacrylats zu erklären, die bei der Polymerisation verloren geht. Die nun  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome besitzen eine geringere Elektronegativität als  $\text{sp}^2$ -hybridisierte Kohlenstoffe. Da der elektronenziehende Effekt wegfällt, erhöht sich das Potential der Verbindung.

### 3.2.3 Fazit & Ausblick

Das angestrebte Polymer P(TBOMA) konnte synthetisiert werden. Dazu musste die Hydroxamsäure des Monomers zunächst mit einer SEM-Gruppe geschützt werden. Nach der Polymerisation wurden die Hydroxamsäuregruppen wieder entschützt und mit Blei(IV)oxid in die aktive radikalische Spezies überführt. Mittels CV-Messungen konnte sowohl beim Monomer als auch beim Polymer das Vorliegen eines reversiblen Redoxprozesses nachgewiesen werden. Nach der Polymerisation besitzt das Polymer ein negatives SEP von  $-0,35 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), welches im Vergleich zum Monomer, aufgrund der fehlenden Doppelbindung, um  $0,25 \text{ V}$  erhöht ist. Das Polymer eignet sich somit für den Einsatz als Anode in organischen Batterien. Durch das im Vergleich zu literaturbekannten

Polymeren verringerte Molekulargewicht von  $156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , besitzt P(TBOMA) mit  $171 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  eine fast doppelt so hohe spez. Ladungsdichte wie bisherige Polymere für organische Radikal Batterien.

Zur weiteren Erforschung sollte zunächst ein *Scale-Up* der Synthese durchgeführt werden. Anschließend sollte das Polymer mit standardisierten Leitvermittlern als Elektrode verbaut und getestet werden.

Um die Elektronendichte der Verbindung weiter zu erhöhen, könnte zudem ein Acrylat- statt Methacrylat-Rückgrat als Träger der Hydroxamsäure verwendet werden.

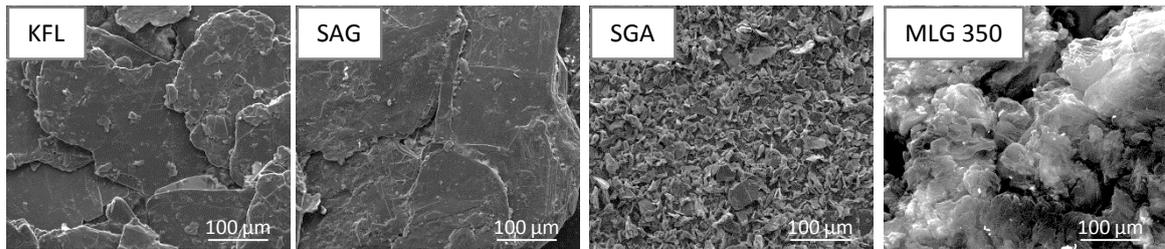
## 4 Diels-Alder vermittelte Anbindung von redoxaktiven Dienen an Graphen

Bisherige Elektroden in organischen Radikal Batterien (ORBs) basieren immer auf einer Mischung aus einem redoxaktiven Polymer und einem Kohlenstoffderivat als Leitzusatz.<sup>[13,37]</sup> In der Weiterentwicklung der Batterien besteht stets die Bemühung sowohl die Lade- und Entladegeschwindigkeit, als auch die maximale Kapazität der Elektroden zu erhöhen. Deshalb war es von Interesse ob sich die redoxaktiven Gruppen direkt an das Graphen binden lassen, sodass auf ein zusätzliches Polymerrückgrat verzichtet und Gewicht eingespart werden kann. Zu diesem Zweck wurde zunächst die in der Literatur beschriebene Diels-Alder-Reaktion von dem Dienophil Maleinimid mit Graphen untersucht.<sup>[163,165]</sup> Anschließend wurden mit TEMPO und Phenoxy-Gruppen substituierte Maleinimiderivate synthetisiert, an Graphen angebunden und durch ESR und elektrochemische Messungen charakterisiert. Zunächst mussten dafür Dispersionen von Graphen in geeigneten Dispergiermitteln hergestellt werden.

### 4.1 Darstellung von Graphen in Dispersion

In einer umfangreichen Arbeit von *COLEMAN* et al.<sup>[97]</sup> wird ausgehend von unterschiedlichen Graphiten und Lösungsmitteln die Dispergierung von Graphit durch Scherung, mittels eines Silverson® Stabmixers, hin zu Dispersionen aus Graphen beschrieben. Dabei stellte sich heraus, dass aufgrund ihrer Hansen-Parameter vor allem die hochsiedenden Lösungsmittel N-Methylpyrrolidon (NMP), o-Xylol und Ethylenglykol (EG) für die Stabilisierung von Graphen in Dispersion geeignet sind. Außerdem konnte eine minimale Scherrate von  $104 \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden, die nötig ist um überhaupt einzelne Schichten oder Multilagen von Graphit abzulösen. Unabhängig von der Größe der eingesetzten Graphite wurden dabei stets Graphenflocken mit einem lateralen Durchmesser von kleiner  $5 \mu\text{m}$  erhalten.<sup>[97]</sup>

Ausgehend von diesen Informationen wurden in dieser Arbeit zunächst Versuche durchgeführt um das Lösungsmittel und die Graphitquelle zu finden welche die stabilsten und höchst konzentrierten Dispersionen bilden. Die verwendeten Graphite sind in Abbildung 27 mit SEM-Aufnahmen und den zugehörigen Abkürzungen abgebildet.



**Abbildung 27:** SEM-Aufnahmen der verwendeten Graphite KFL, SAG, SGA und MLG 350.

Graphit der Firma *Sigma-Aldrich* (SAG) wurde von *COLEMAN*<sup>[97]</sup> untersucht und fungiert hier als Benchmark. KFL findet in vielen Veröffentlichungen des Arbeitskreises Verwendung und ist dem SAG sehr ähnlich. Da die erhaltenen Graphenflocken nur Durchmesser kleiner 5 µm aufweisen wurde mit SGA zusätzlich ein Graphit gewählt, der von vornherein laterale Dimensionen in einer ähnlichen Größenordnung besitzt. Zusätzlich wurde der expandierte Graphit MLG verwendet. Dieser besitzt eine Ziehharmonika-artige Struktur, sodass ein leichteres Ablösen der Schichten zu erwarten war. Die Graphite wurden zu Ausgangskonzentration von jeweils 50 g·L<sup>-1</sup> in NMP oder o-Xylol in Ansatzgrößen von 400 bis 600 ml dispergiert und bis zu 4 h mit einem Ultraturrax der Firma *IKA* behandelt. Der Ultraturrax funktioniert zwar nach einem ähnlichen Prinzip wie der Silverson Mixer, besitzt jedoch leicht andere Dimensionen in den Spaltgrößen und dem Aufbau. Alle Versuche wurden jedoch so betrieben, dass eine Scherrate von größer 10<sup>4</sup> s<sup>-1</sup> garantiert war. Die Berechnung dazu ist in Abschnitt 7.2.1 (S. 123) beschrieben. Die nach jeweils 10 Minuten erhaltenen Dispersionen sind in Abbildung 28 nach 1 und 15 Minuten, bzw. 5 Tagen gezeigt.

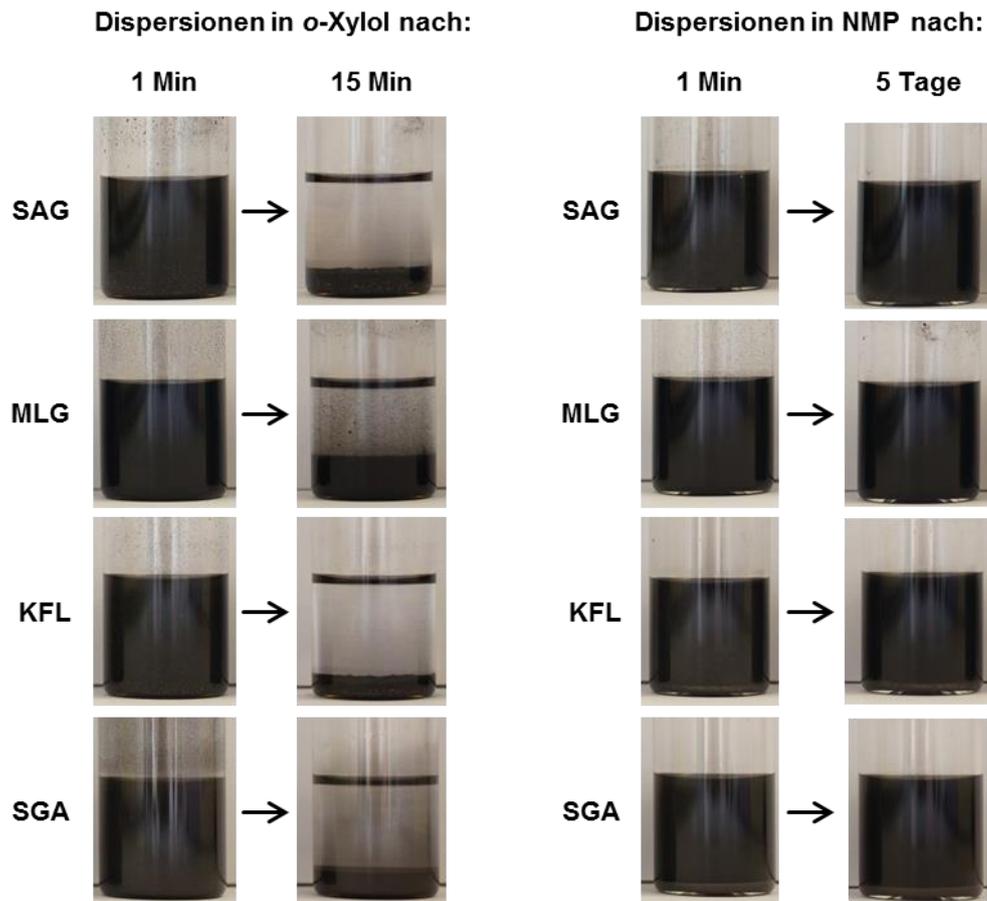
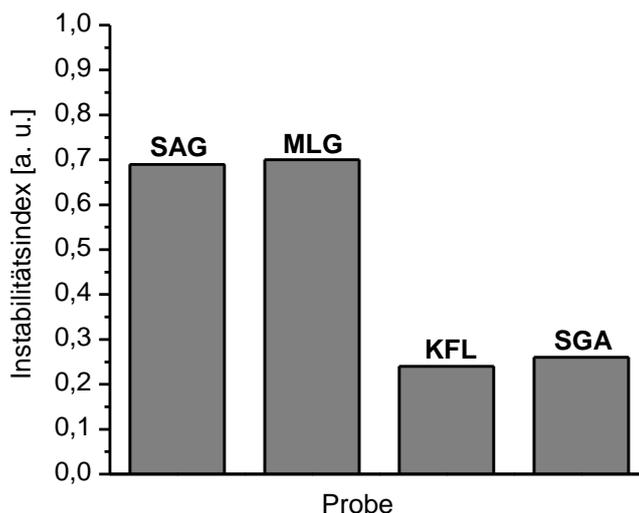


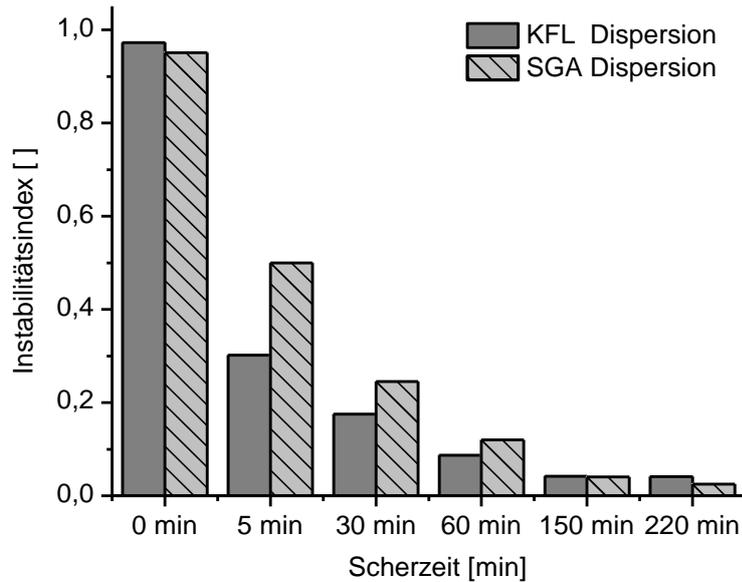
Abbildung 28: Aufnahmen der gescherten Graphit-Dispersionen in *o*-Xylol und NMP.

Hier ist zu erkennen, dass ein starker Unterschied zwischen den beiden Lösungsmitteln besteht. Keine der verwendeten Kohlenstoffmaterialien bildet nach der Behandlung mit dem Ultraturrax in *o*-Xylol stabile Dispersionen. Bereits nach wenigen Minuten setzten sich die Partikel vollständig ab. Hingegen bildeten in NMP alle Proben optisch undurchsichtige Dispersionen, die auch über einen Zeitraum von mehreren Tagen stabil waren. Um dennoch zwischen den einzelnen Dispersionen zu unterscheiden wurden die Überstände mittels Doppelmessung im LUMisizer untersucht. Dabei werden die Proben in einer Zentrifuge online durchleuchtet und der Verlauf der Phasengrenze aufgezeichnet. Durch den Verlauf der Phasengrenze lässt sich ein Instabilitätsindex berechnen (Abschnitt 7.3.6, S. 141). Dieser lässt Rückschlüsse auf die Stabilität einer Dispersion ziehen. Je niedriger der Index, umso stabiler ist eine Dispersion. Dispersionen mit einem Wert kleiner 0,3 werden hierbei als stabil, mit größer 0,7 als instabil bezeichnet. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 29 gezeigt.



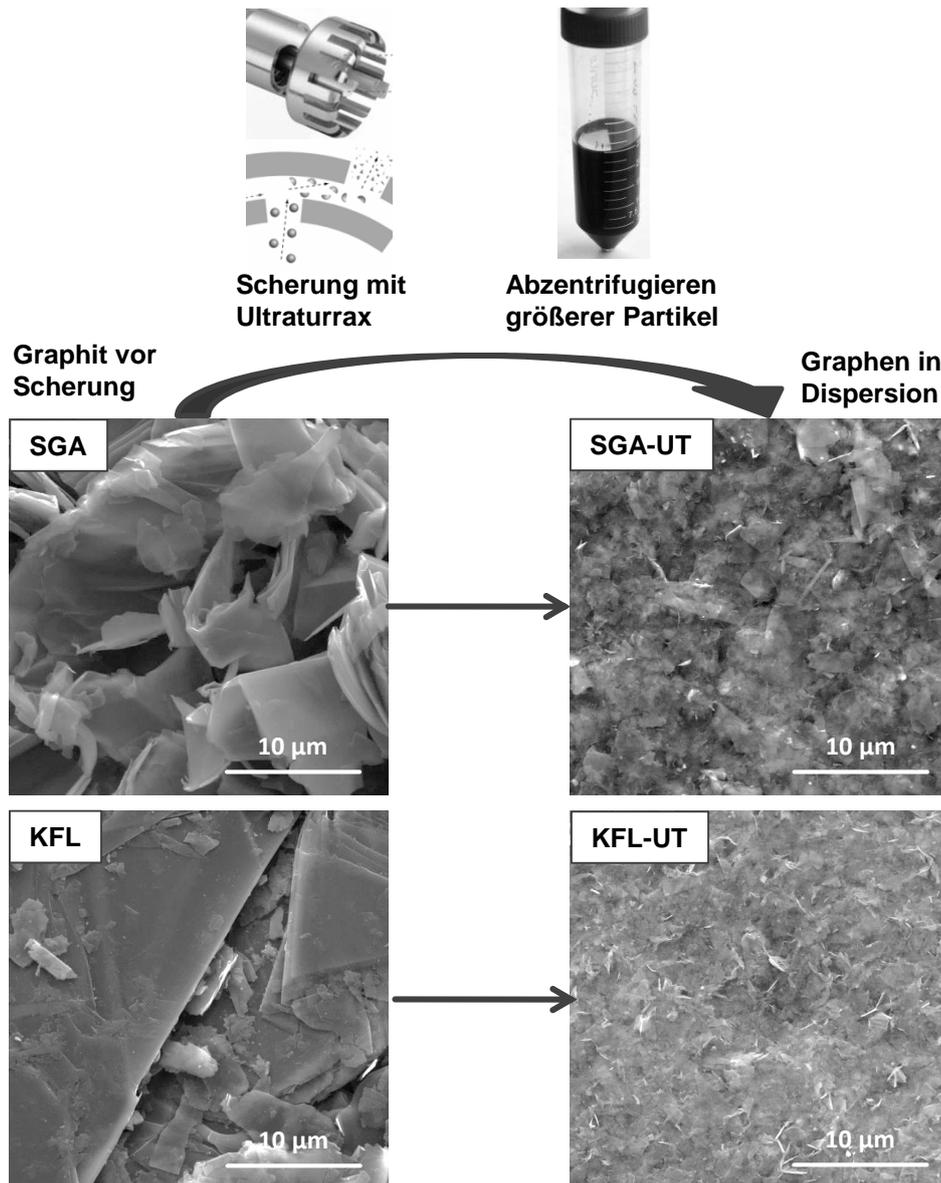
**Abbildung 29:** Instabilitätsindizes der für 10 min mit dem Ultraturrax behandelten NMP-Dispersionen.

Sowohl MLG als auch SAG besitzen höhere Instabilitätsindizes als KFL und SGA und bilden somit schlechtere, bzw. niedriger konzentrierte Graphen-Dispersionen. Dies ist vor allem im Fall von SAG unerwartet, da *COLEMAN* mit diesem gute Ergebnisse erzielte.<sup>[97]</sup> Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedliche Geometrie des Ultraturrax im Vergleich zum Mixer der Firma Silverson, was ein verändertes Verhalten der Graphite zur Folge hat. Sowohl KFL, als auch SGA bilden hingegen Dispersionen mit einem niedrigen Instabilitätsindex nahe 0,25. Zur weiteren Untersuchung wurden erneut Dispersionen dieser beiden Graphite für längere Zeit mit dem Ultraturrax behandelt. Dabei wurden bei der Herstellung nach jeweils 0, 5, 30, 60, 150 und 220 min Proben entnommen. Diese wurden im Einklang mit der Literatur<sup>[97]</sup> zunächst für 90 min bei 200 g zentrifugiert um restliche Graphite und größere Partikel abzutrennen. Im Anschluss wurden nur die oberen 2/3 des Überstands verwendet und vermessen. Die Instabilitätsindizes einzelner Proben von KFL und SGA sind in Abbildung 30 aufgetragen.



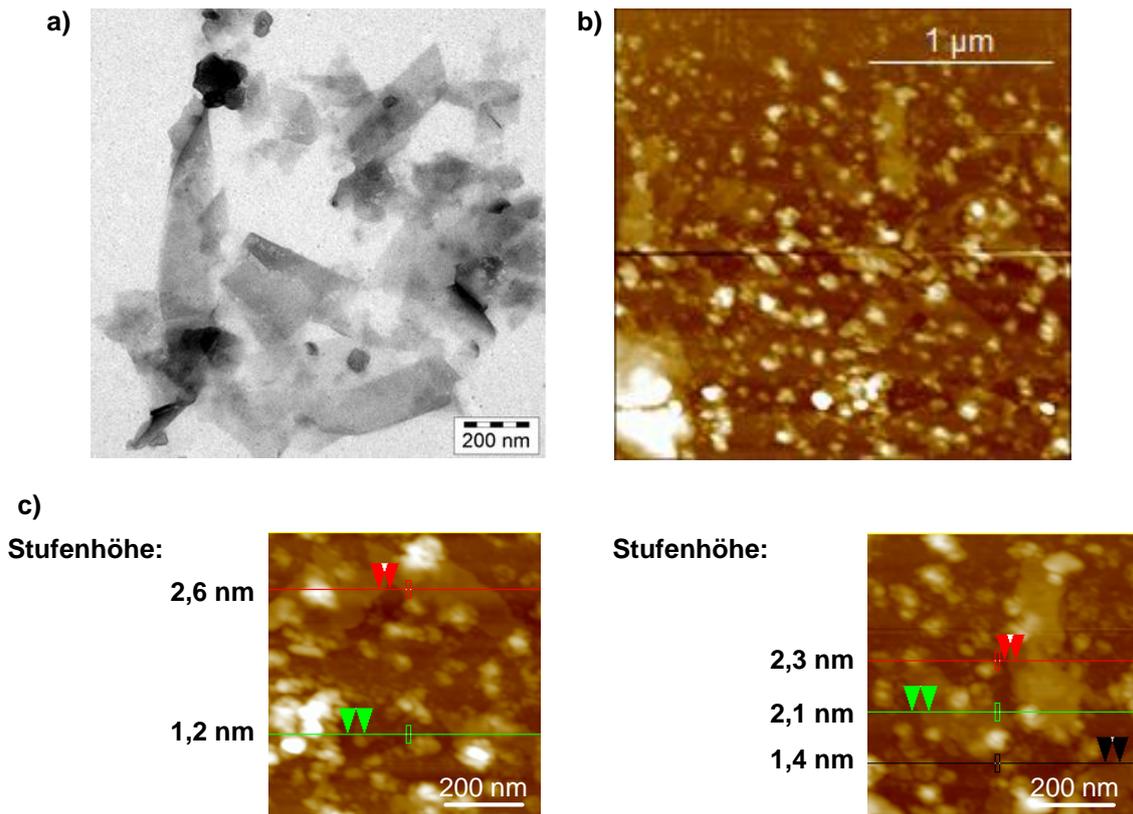
**Abbildung 30:** Vergleich des Instabilitätsindex von mittels Ultraturrax gescherten Dispersionen von KFL und SGA nach unterschiedlichen Scherzeiten.

Bei beiden Graphiten ist eine längere Scherung mit einem Abfall des Instabilitätsindex und somit einem Anstieg der Stabilität der Dispersion verbunden. Ein Vergleich der beiden Proben zeigt zudem, dass der  $\mu$ -Graphit bei langer Scherdauer stabilere Dispersionen bildet als KFL. Der niedrigere Index ist zum einen durch eine höhere Konzentration zu erklären, kann jedoch auch durch im Vergleich größere Partikel verursacht werden. Die Dispersionen wurden deshalb abfiltriert und zusätzlich mittels SEM untersucht (Abbildung 31).



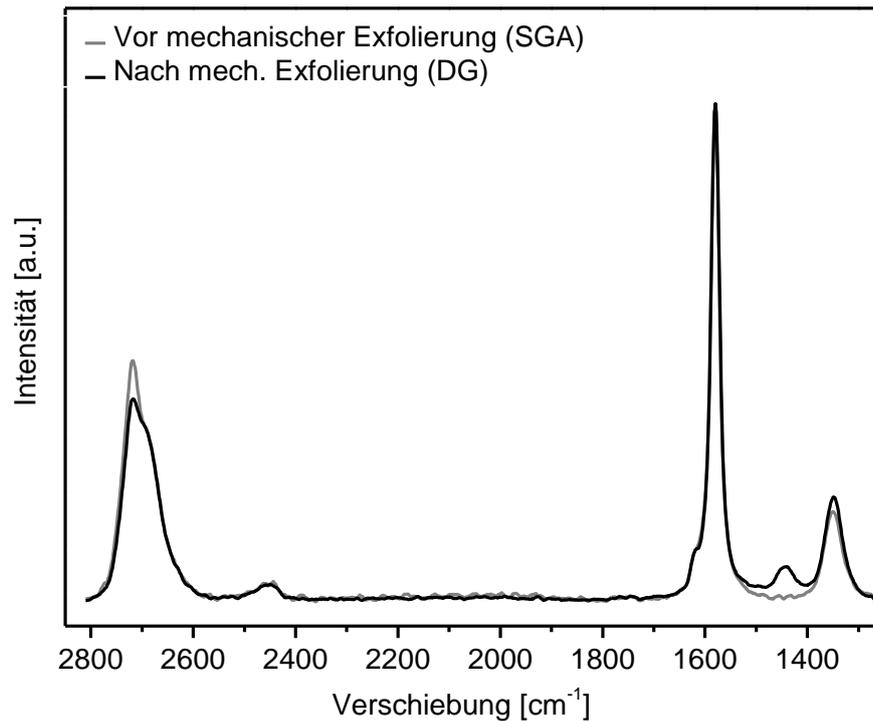
**Abbildung 31:** SEM Aufnahmen der Graphite SGA und KFL vor und nach der Scherung mittels Ultraturrax.

Beide Aufnahmen weisen optisch eine ähnliche Größenverteilung auf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass SGA die Dispersionen mit der höchsten Konzentration an Graphen bildet. Dies ist im Einklang mit den Erwartungen, da der eingesetzte Graphit schon dem resultierenden Graphen ähnliche Dimensionen aufweist. Im Folgenden wurde nur die Graphen Dispersion verwendet, welche aus SGA erhalten wurde und ist mit DG (Dispersions-Graphit) abgekürzt. Zur genaueren Bestimmung der Schichtdicke der Flocken wurden AFM- und TEM-Aufnahmen der DG-Dispersionen angefertigt (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** a) TEM-Aufnahmen von DG, b) AFM-Aufnahmen und c) AFM-Aufnahmen und gemessene Stufenhöhen.

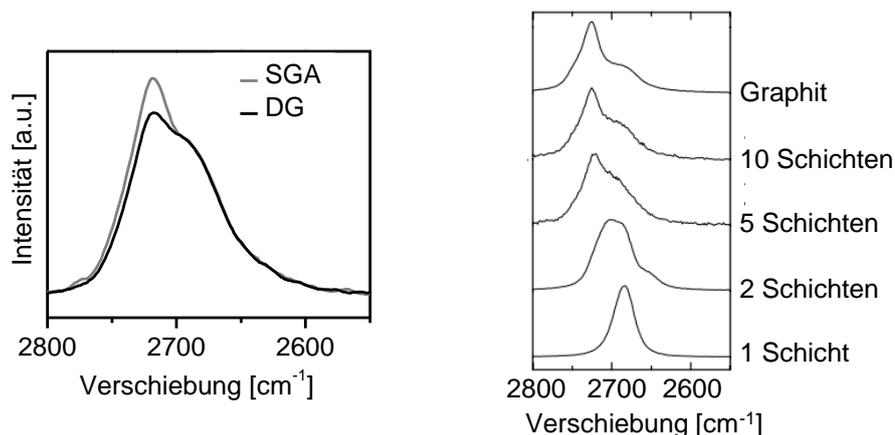
In beiden Übersichtsbildern (Abbildung 32 a) und b)) sind hauptsächlich Flocken mit einem Durchmesser von maximal 0,2 bis 1 µm zu finden. Zusätzlich gibt es kleinere Partikel, die nur laterale Dimensionen von kleiner als 50 nm aufweisen. Die durch AFM-Aufnahmen vermessenen Kanten (Abbildung 32 c)) hatten eine Höhe von 1,2 bis 2,6 nm. Dadurch konnten monolagige Graphene nachgewiesen werden. Ein Großteil der Flocken besteht jedoch aus mehreren Schichten. Mit AFM- und TEM-Aufnahmen kann aber immer nur ein kleiner Ausschnitt der Dispersionen betrachtet werden. Daher wurde die Probe zusätzlich per Raman-Spektroskopie vermessen und mit dem Spektrum von nicht geschertem Graphit verglichen. Die Spektren sind in Abbildung 33 gezeigt.



**Abbildung 33:** Vergleich der Raman-Spektren von SGA-Graphit vor und nach der mechanischen Exfolierung.

Das Raman-Spektrum von Graphit, bzw. Graphen weist drei charakteristische Schwingungsbanden auf. Die Bande bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  resultiert aus Schwingungen von  $\text{sp}^2$  gebundenen Kohlenstoffatomen und wird als G-Bande bezeichnet. Die Intensität der D-Bande bei  $1350\text{ cm}^{-1}$  spiegelt wiederum  $\text{sp}^3$  hybridisierte Kohlenstoffzentren wieder und ist ein Indiz für die Ränder und Defekte der Flocken. Außerdem gibt es die G'-Bande bei  $2720\text{ cm}^{-1}$ , deren Lage und Symmetrie Aussage über die Schichtanzahl der (Mehrlagen)Graphene geben kann.

Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt, dass das D-Band nach der Exfolierung größer als beim unbehandelten SGA-Graphit ist. Dies deutet auf eine Steigerung der  $\text{sp}^3$ -Zentren hin und spricht für einen Bruch und eine Verkleinerung der Schichten. Zusätzlich wurde die Symmetrie des G'-Bands erhöht. Dies spricht für eine starke Abnahme der Schichtdicke. In Abbildung 34 ist der Bereich der G'-Banden vergrößert und Spektren aus der Literatur<sup>[172]</sup> gegenübergestellt.



**Abbildung 34:** Vergleich der G'-Bänder der Raman-Spektren von links) SGA und DG und rechts) Graphenschichten aus der Literatur.<sup>[172]</sup> Adapted with permission from<sup>[172]</sup> Copyrighted by the American Physical Society

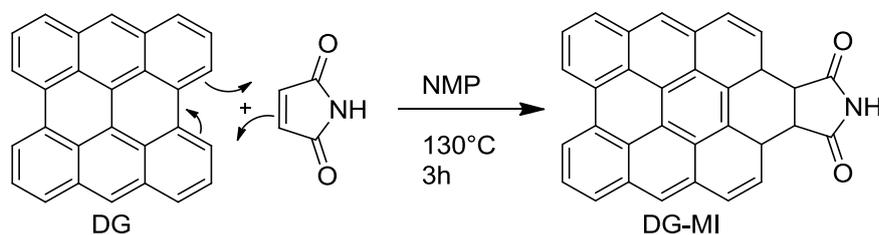
In der Vergrößerung des Bereichs des G'-Bands ist ein klarer Unterschied zwischen der Bande von unbehandeltem SGA und geschertem DG zu erkennen. Wie in Abbildung 34 auf der rechten Seite zu sehen ist, geht eine Steigerung der Symmetrie mit einer Abnahme der Schichtdicke der Graphenflocken einher. Das gemessene Spektrum von SGA stimmt dabei mit den Vergleichswerten von mehr als 10 Schichten überein. Das Spektrum von DG liegt dagegen in einem Bereich von 2 bis 10 Schichten.

Durch die Kombination aus AFM und Raman Messungen konnten somit einzelne monolagige Graphenflocken nachgewiesen werden. Der Großteil besteht jedoch aus Schichtpaketen mit einstelligen Schichtanzahlen.

## 4.2 Diels-Alder-Umsetzung von Maleinimid mit Graphen

Bevor die Anbindung von redoxaktiven Gruppen untersucht werden konnte, musste zunächst die zugrunde liegende Modellreaktion von Maleinimid mit Graphen evaluiert werden. In der Literatur wurde bereits von einer Diels-Alder-Reaktion an Graphen berichtet, hier wurde jedoch Maleinsäureanhydrid verwendet.<sup>[163]</sup> Für eine Funktionalisierung ist Maleinimid jedoch interessanter, da es über die Imid-Funktion mit weiteren Substituenten funktionalisiert werden kann. Zunächst wurden deshalb die literaturbekannten Reaktionen anstelle von MA mit MI reproduziert. Berechnungen zufolge ist die Reaktion von MI und Graphen endotherm, sodass Energie zugeführt werden muss. Mit MA konnte über Raman-Messungen eine optimale Reaktionstemperatur von

120-130 °C bestimmt werden.<sup>[163]</sup> Deshalb wurde MI bei 130 °C mit DG in NMP zur Reaktion gebracht (Schema 9).



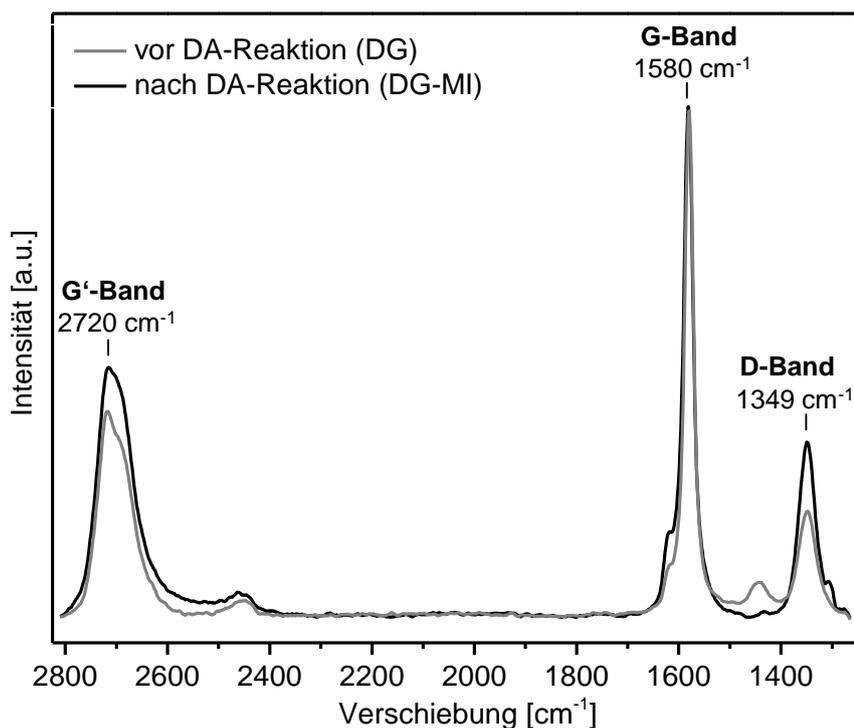
**Schema 9:** Diels-Alder-Reaktion von DG mit Maleinimid.

Anschließend wurde das funktionalisierte Graphen abfiltriert und mit Aceton und warmem Ethanol gewaschen um NMP-Rückstände zu entfernen. Die Proben wurden mittels EA und Raman-Spektroskopie untersucht und mit den Daten von reinem DG verglichen. Dieses wurde in einem Blindversuch ebenfalls in NMP erhitzt und anschließend gewaschen. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass in der EA detektierter Stickstoff nicht durch NMP-Rückstände verursacht wird (s. Tabelle 3).

**Tabelle 3:** Ergebnisse der Elementaranalyse.

Probe	N bestimmt durch EA	MI (aus N berechnet)
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
DG-130°C	0,0	0,0
DG-MI-130°C	0,3	2,1

Die Elementaranalyse konnte in diesem Blindversuch keinen Stickstoff finden. Hingegen wurden in DG-MI 0,3 Gew.-% gemessen, was ~2 Gew.-% an angebundenem MI entspricht. Auch die Raman Messungen lassen auf ein positives Ergebnis der kovalenten Anbindung *via* DA schließen. In Abbildung 35 sind die Spektren von DG vor und DG-MI nach der Reaktion aufgezeigt.



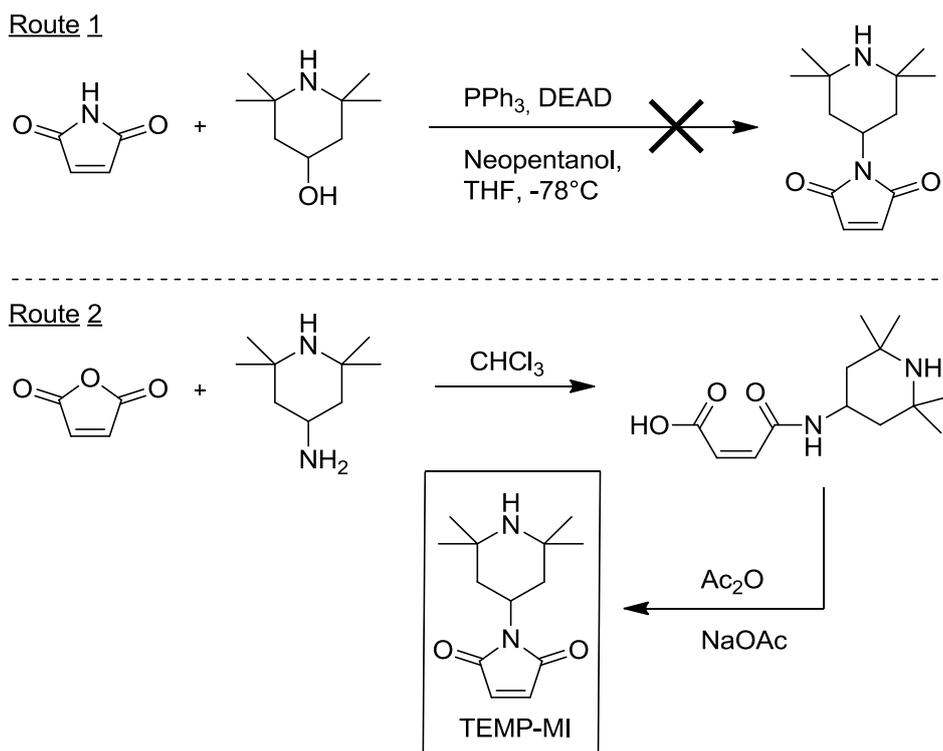
**Abbildung 35:** Vergleich der Raman-Spektren von DG vor und nach der Reaktion mit MI.

Dabei ist eine Zunahme des D-Bands und somit eine Zunahme des  $I_D/I_G$  Verhältnisses sichtbar. Die Steigerung ist hier mit einer Zunahme der  $sp^3$ -Zentren in Einklang, die bei der [4+2]-Cycloaddition entstehen. Die Verschiebung des G'-Bandes hin zu kleineren Wellenlängen und dem Übergang zu höherer Symmetrie ist ein Indiz für eine weitere Exfolierung, die durch die Anbindung von MI erfolgen kann. Dies wurde auch bei der Reaktion von MA mit Graphen in der Literatur beschrieben.<sup>[163]</sup>

Die kovalente Anbindung von MI an DG war somit erfolgreich und ist im Einklang mit der in der Literatur beschriebenen Reaktion mit MA.

### 4.3 Synthese eines TEMPO substituierten Maleinimids

Nachdem die Modellreaktion von MI an Graphit erfolgreich verlief, sollte Maleinimid vor der Reaktion mit Graphen mit einer TEMPO-Funktionalität versehen werden, um so als Kathodenmaterial Verwendung zu finden. Das Produkt wurde versucht auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen darzustellen, die in Schema 10 wiedergegeben sind.



**Schema 10:** Untersuchte Synthesestrategien von TEMP-MI.

Route 1 basiert auf einer Vorschrift von *DEMBINSKI* bei der ein MI mit 2,2',4,4'-Tetramethyl-piperidin-4-ol über eine *MITSUNOBU*-Reaktion gekoppelt wird.<sup>[173]</sup> Bei dieser Reaktion wurde jedoch kein Umsatz erhalten. Wahrscheinlich ist dies auf das basische Piperidinol zurückzuführen, welches die Reaktion stört. Jedoch konnte das Produkt ausgehend von einer Arbeit von *LAMBERT et al.*<sup>[174]</sup> über Route 2 mit einer Ausbeute von 61 % erhalten werden. Dabei wird zunächst MA mit 2,2',4,4'-Tetramethyl-4-amino-piperidin zur Reaktion gebracht. Hierbei wird das Anhydrid geöffnet und ein Amid gebildet. Anschließend wird das Salz mit einem Gemisch aus Essigsäureanhydrid und Natriumacetat versetzt. Durch die wasserentziehende Wirkung schließt sich der Ring zu dem gewünschten Produkt TEMP-MI. Dieses konnte, wie in Abbildung 36 dargestellt mittels NMR nachgewiesen werden.

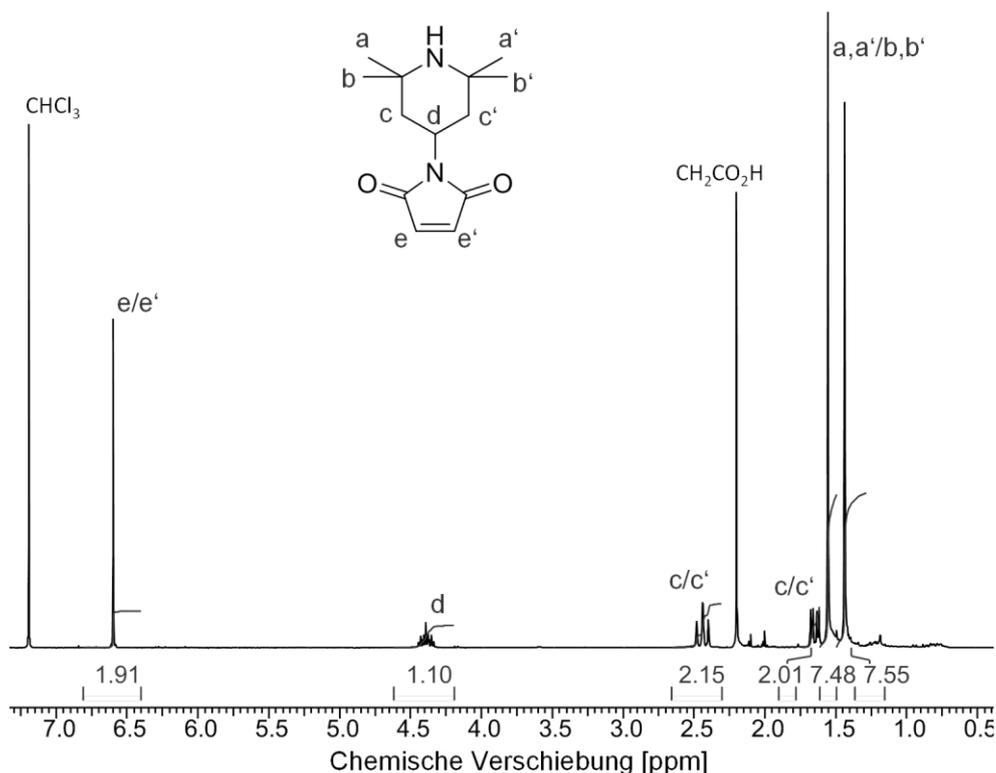
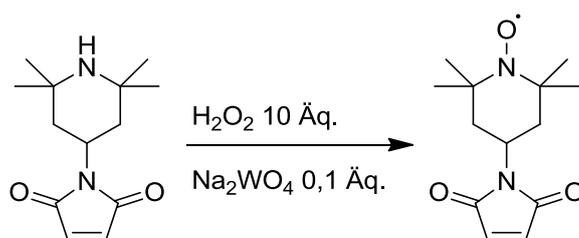


Abbildung 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von TEMP-MI.

TEMP-MI sollte anschließend oxidiert werden, um die gewünschte radikalische Spezies TEMPO-MI zu erhalten. Eine etablierte Methode um TEMP-Gruppen zu oxidieren, ist die Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Überschuss und 0,1 Äq.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (Schema 11).



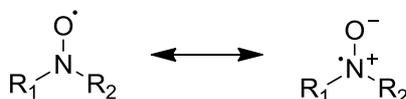
Schema 11: Oxidation von TEMP-MI.

Wie zu erwarten lieferte ein  $^1\text{H}$ -NMR der oxidierten Verbindung ein identisches Spektrum wie die nicht oxidierte Spezies. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass die Doppelbindung des MIs nicht epoxidiert wurde und somit weiterhin für eine DA-Reaktion zur Verfügung steht. Um die radikalische Spezies genauer zu charakterisieren, wurden umfangreiche Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Messungen durchgeführt.

### 4.3.1 ESR-Messungen von TEMPO-MI

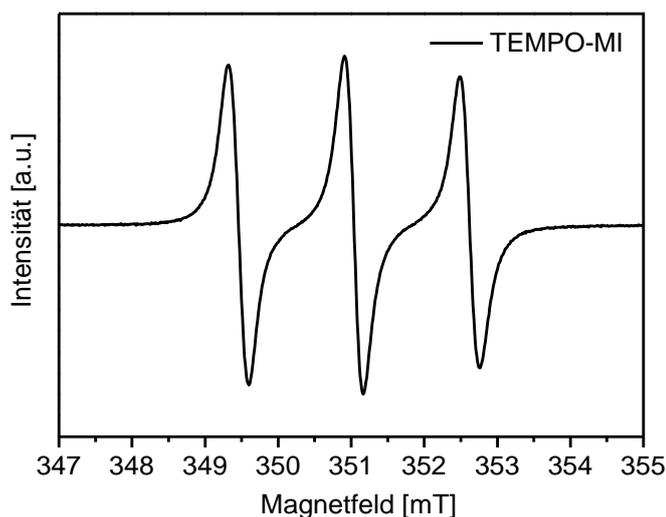
Die ESR-Spektroskopie ist eine praktische Methode, um radikalische Spezies eindeutig zu identifizieren. Dabei werden mittels Mikrowellenstrahlung Übergänge zwischen Elektronenspinzuständen induziert. Ähnlich der NMR Spektroskopie ist die Resonanzfrequenz abhängig von der Art und chemischen Umgebung der Elektronen. Dadurch ist es möglich über die Lage und Aufspaltung des Signals Rückschlüsse auf die elektronische Struktur des Radikals zu ziehen.

Freie N-Oxy Radikale sind dabei sowohl am N- als auch am O-Atom lokalisiert. Dieses Verhalten ist mitsamt der mesomeren Grenzformeln in Schema 12 wiedergegeben.



**Schema 12:** Mesomere Grenzformeln eines freien N-Oxy-Radikals.

Zur eindeutigen Identifizierung des Radikals wurden zunächst ESR-Messungen von TEMPO-MI in Lösung durchgeführt. In Abbildung 37 ist das Spektrum des gelösten Moleküls abgebildet.



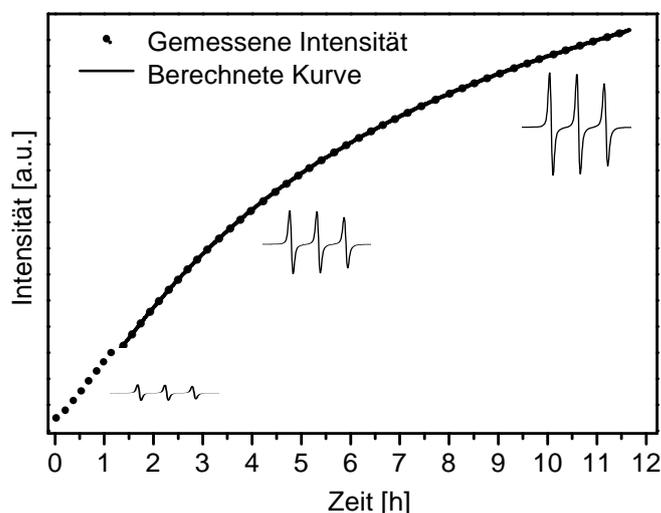
**Abbildung 37:** W-Band ESR-Spektrum von TEMPO-MI in  $\text{CHCl}_3$ .

Zu sehen ist ein charakteristisches Signal für ein freies Radikal einer N-O Gruppe. Die Aufspaltung wird durch die Hyperfeinkopplung des Elektrons mit dem Kernspin  $I = 1$  von  $^{14}\text{N}$  (rel. Häufigkeit = 99,63 %) verursacht.  $^{16}\text{O}$  (rel. Häufigkeit = 99,76 %) besitzt einen

Kernspin von  $I = 0$  und koppelt deshalb nicht mit dem freien Elektron. Die drei Linien im Spektrum ergeben sich nach der Regel  $2I + 1$ .

Da das Molekül gelöst ist wurde ein isotropes Signal gemessen. Dabei sind die g-Werte in alle Raumrichtungen gleich. Außerdem bildet sich aus den Hyperfeinkopplungen der einzelnen Raumrichtungen nur ein Mittelwert von  $G = 1,6$  mT.

Um eine Aussage über die nötige Reaktionszeit zu treffen, nach der die Oxidation vollständig abgelaufen ist wurde TEMP-MI in NMP gelöst und direkt vor dem Messen mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Anschließend wurde für 12 h alle 40 Sekunden eine Messung durchgeführt. Das Integral der erhaltenen Spektren ist in Abbildung 38 als Intensität gegen die Zeit aufgetragen.



**Abbildung 38:** Zeitlicher Verlauf des Integrals des ESR-Signals während der Oxidation von TEMP-MI.

Es ist ein exponentieller Anstieg der Radikalkonzentration zu sehen, die mit der Zeit gegen einen Plateauwert läuft. Der gemessene Intensitätsanstieg lässt sich mithilfe einer Differentialgleichung beschreiben, die zwei Reaktionen entspricht. In der ersten Reaktion wird zunächst TEMP von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  oxidiert. In einer zweiten Reaktion wird das gebildete TEMPO-Radikal weiter zu einem Nitroxid-Kation oxidiert. Dabei wird angenommen, dass die Konzentration an  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  konstant bleibt, da die Regeneration mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  sehr schnell verläuft. (s. Gleichung 2-4).



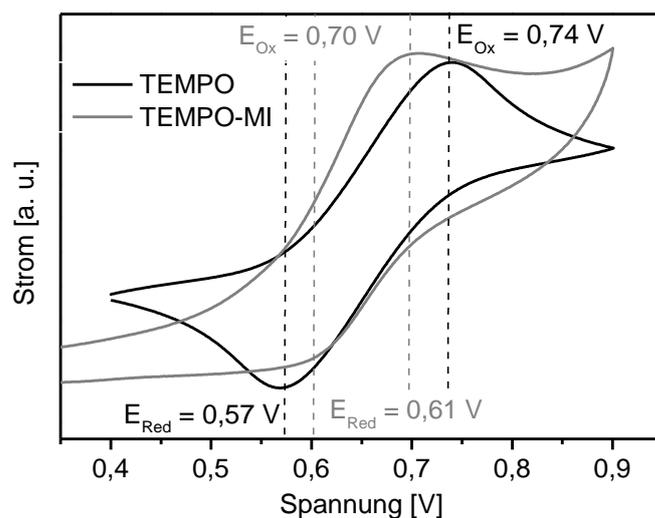
$$k_3 \gg k_1, k_2$$

Die Überreaktion zum Nitroxyl-Kation hat zwar keinen Effekt auf die elektrochemischen Messungen der zu untersuchenden Verbindungen, jedoch ist diese Verbindung nicht mehr per ESR zu detektieren. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass die Reaktion ohne Rühren nach etwa 14 h bereits mehr als 95 % des Plateauwerts und somit die maximal mögliche Radikalkonzentration erreicht. Zusätzliche Messungen nach 3 und 5 Tagen zeigten außerdem, dass die Radikalkonzentration nach Erreichen des Plateaus über einen lange Zeitraum stabil blieb.

### 4.3.2 Cyclovoltammetrische Messungen von TEMPO-MI

Nachdem das Radikal durch ESR-Messungen eindeutig einer N-Oxy-Verbindung zugeordnet werden konnte, wurde es mittels Cyclovoltammetrie (CV) untersucht. Die CV ist eine empfindliche Methode, um das elektrochemische Verhalten, wie beispielsweise Redoxvorgänge oder die Lage des SEP einer Substanz, zu untersuchen. Die Probe wird dafür in einem LM gelöst, welches im zu untersuchenden Spannungsbereich elektrochemisch stabil ist. In dieser Arbeit wurden dazu hauptsächlich Acetonitril (MeCN) verwendet. Die Proben wurden mit einer drei-Elektroden-Anordnung vermessen, die aus Arbeits-, Referenz- und Gegenelektrode besteht. Zum Messen wird eine Spannung angelegt und der an der Arbeitselektrode fließende Strom gemessen. Ein Anstieg des Stroms in positive Richtung folgt aus einer Oxidation, ein Ausschlag in negative Ströme hat eine Reduktion als Ursache. Für ein mehrmaliges Laden und Entladen einer Batterie sollten die beide Maxima der Kurve nicht mehr als 0,1 V auseinander liegen und etwa die gleiche Höhe besitzen – man spricht von einer reversiblen Redox-Reaktion. Existiert nur ein Ausschlag ins Positive oder Negative, ist die Elektrodensubstanz nur für den Gebrauch in primären, also nicht wiederaufladbaren, Batterien zu verwenden.

In Abbildung 39 sind die CV-Kurven von TEMPO-MI und freiem TEMPO als Vergleich aufgetragen.

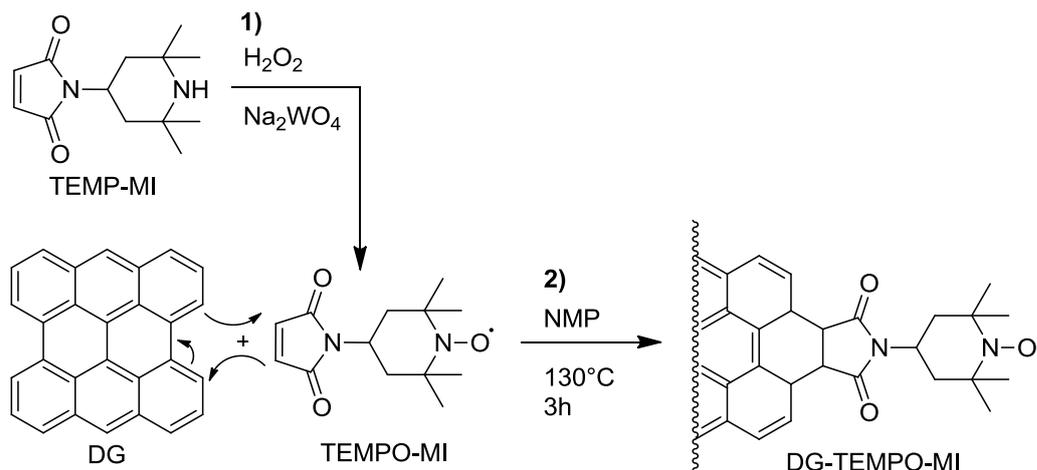
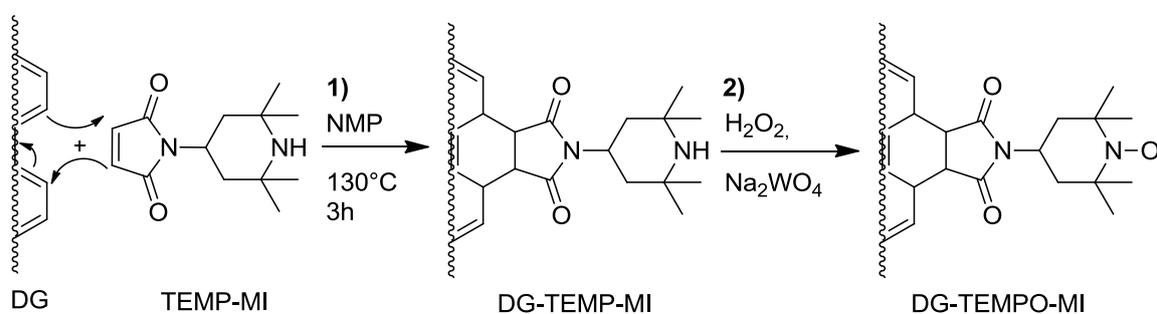


**Abbildung 39:** Cyclovoltammogramm von freiem TEMPO und TEMPO-MI.

Beide Verbindungen weisen ein reversibles Redoxverhalten auf. Freies TEMPO besitzt ein Maximum der Oxidation bei 0,74 V (vs Ag/AgCl) und ein Maximum der Reduktion bei 0,57 V (vs Ag/AgCl). Das SEP der Verbindung befindet sich somit bei 0,66 V (vs Ag/AgCl). Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass die Maxima der Kurve von TEMPO-MI näher beieinander liegen. Das SEP, welches sich aus dem Mittelwert von  $E_{\text{Ox}} = 0,7 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) und  $E_{\text{Red}} = 0,61 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) ergibt, liegt jedoch auch bei 0,66 V (vs Ag/AgCl) und stimmt mit der Lage von freiem TEMPO überein. Im Einklang mit den ESR-Messungen konnte so das Vorliegen des erwünschten freien Radikals am synthetisierten TEMPO-MI festgestellt werden.

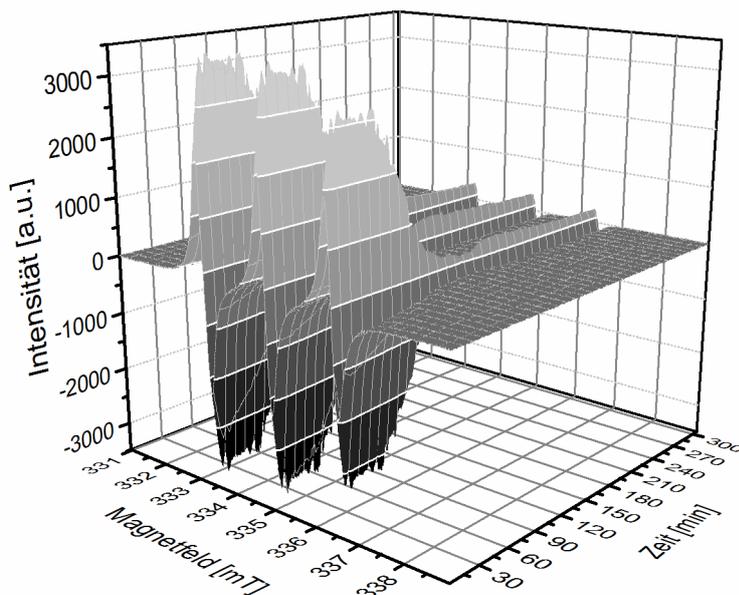
#### 4.4 Reaktion von TEMPO-MI mit DG

Nachdem die Synthese und Oxidation des mit TEMPO funktionalisierten Maleinimids erfolgreich verlief, sollte es nun analog zu den Versuchen mit unsubstituiertem Maleinimid bei erhöhter Temperatur mit Graphen in Dispersion zur Reaktion gebracht werden. Um mit TEMPO funktionalisiertes Graphen zu erhalten, waren zwei Reaktionsrouten denkbar, die in Abbildung 40 dargestellt sind.

**Route 1: Oxidation gefolgt von DA-Reaktion****Route 2: DA-Reaktion gefolgt von Oxidation**

**Abbildung 40:** Schema der zwei Synthesewege von TEMPO-MI. Oben: Oxidation gefolgt von DA-Reaktion, unten: DA-Reaktion, gefolgt von der Oxidation.

Graphen kann wie in Route 1 mit bereits oxidiertem TEMPO zur Reaktion gebracht (Abbildung 40 oben) oder zunächst mit TEMP umgesetzt werden, welches erst nach der Anbindung mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert wird (Abbildung 40 unten). In der Literatur wurde, bezogen auf Polymere welche TEMPO-Gruppen enthalten, nur von einer vollständigen Oxidation berichtet, sofern das freie Radikal schon vor der Polymerisation bestand. Eine nachträgliche Oxidation führte hingegen nur zu einem maximalen Oxidationsgrad von ca. 80 %.<sup>[13]</sup> Daher sollte zunächst Route 1 untersucht werden. Wie in Abschnitt 4.2 bei der Reaktion mit Maleinimid erwähnt, spielt die Temperatur bei der DA-Reaktion mit Graphen eine entscheidende Rolle. Zunächst musste deshalb geklärt werden, ob das Radikal bei Temperaturen über 100 °C stabil bleibt. Dazu wurde die Reaktion zunächst nach Route 1 bei 130 °C durchgeführt und über 5 h alle 42 Sekunden im ESR vermessen (Abbildung 41).



**Abbildung 41:** Zeitlich aufgelöstes Spektrum von ESR Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG bei 130 °C.

Die Intensität auf der Y-Achse gibt Information über die Radikalkonzentration. Zunächst ist eine starke Abnahme dieser zu beobachten, bis es nach 150 min nahezu keine freien TEMPO-Radikale mehr gibt. Daraus folgt, dass die Radikale trotz sterischer Hinderung bei den erhöhten Temperaturen nicht stabil sind, sondern zersetzt oder abgesättigt werden.

Da die Reaktion nach Route 1 zu einer Abnahme der Radikale führt wurde für weitere Synthesen nur Route 2 aus Abbildung 40 verwendet. Dazu wurde zunächst nicht oxidiertes TEMP-MI mit DG zur Reaktion gebracht, mit frischem NMP gewaschen, um nicht reagierte Edukte abzutrennen und erst dann mit einem Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  versetzt. Dadurch konnte zusätzlich sichergestellt werden, dass alle gemessenen Signale angebondenen TEMPO Gruppen entsprechen.

Für die erfolgreiche Anbindung *via* DA-Reaktion gibt es jedoch nicht nur eine Mindestgrenze, bei der die Reaktion abläuft. In der Literatur wird ebenso von einer oberen Temperaturgrenze berichtet. Im Falle von MA benötigt die Reaktion Temperaturen über 110 °C, allerdings gibt es ab 150 °C eine Temperaturgrenze ab der die Retro-Diels-Alder Reaktion überwiegt und sich das Produkt wieder zersetzt.<sup>[163]</sup> Um in dieser Arbeit den Bereich zu bestimmen in dem eine maximale Anbindung stattfindet, wurde die Reaktion von TEMP-MI mit DG bei einer Temperaturreihe von 100, 110, 120 und 130 °C durchgeführt. Zusätzlich wurde die Probe bei 130 °C nach erfolgter Umsetzung erneut für 3 h bei 150 °C gerührt.

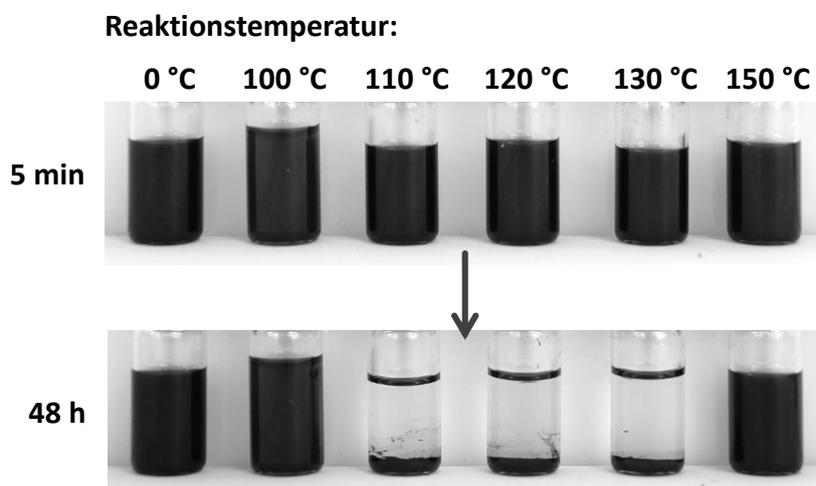
**Tabelle 4:** Übersicht der Reaktionen von TEMPO-MI in DG bei unterschiedlichen Temperaturen.

Probe	Reaktionstemperatur
	[°C]
DG-TEMPO-MI-0	0
DG-TEMPO-MI-100	100
DG-TEMPO-MI-110	110
DG-TEMPO-MI-120	120
DG-TEMPO-MI-130	130
DG-TEMPO-MI-150	Zunächst 130, dann 150

Die Produkte wurden anschließend per ESR, EA und CV Messungen charakterisiert.

#### 4.4.1 Dispersionsstabilitätstest der Reaktion von TEMPO-MI mit DG

Zunächst wurden optische Test der Dispersionsstabilität durchgeführt. In Abbildung 42 sind Aufnahmen der Dispersionen in NMP nach 5 min und 48 h gezeigt.



**Abbildung 42:** Fotos von Dispersionen der Reaktion TEMPO-MI mit DG bei unterschiedlichen Temperaturen.

Die Anbindung von TEMPO-MI an Graphen scheint wie bei der Reaktion mit Maleinimid (vgl. Abschnitt 4.2) zu einer Abnahme der Dispersionsstabilität in NMP zu führen. Die Proben bei 110 – 130 °C haben sich nach 2 Tagen nahezu vollständig abgesetzt. Hingegen ist sowohl bei den Reaktionen nach 100 und 150 °C, als auch bei der Vergleichsprobe bei 0 °C kein Aufklaren der Dispersionen zu beobachten. Im Einklang mit der Literatur erfolgt

die Reaktion somit erst ab einer Temperatur von 110 °C. Ab 150 °C überwiegt die Retro-DA-Reaktion wodurch die Stabilität der Dispersion wiederhergestellt wird.

#### 4.4.2 EA Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG

Um die Menge der angebundene TEMPO-MI Gruppen zu quantifizieren, wurden die Proben der Temperaturreihe per Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 eingetragen.

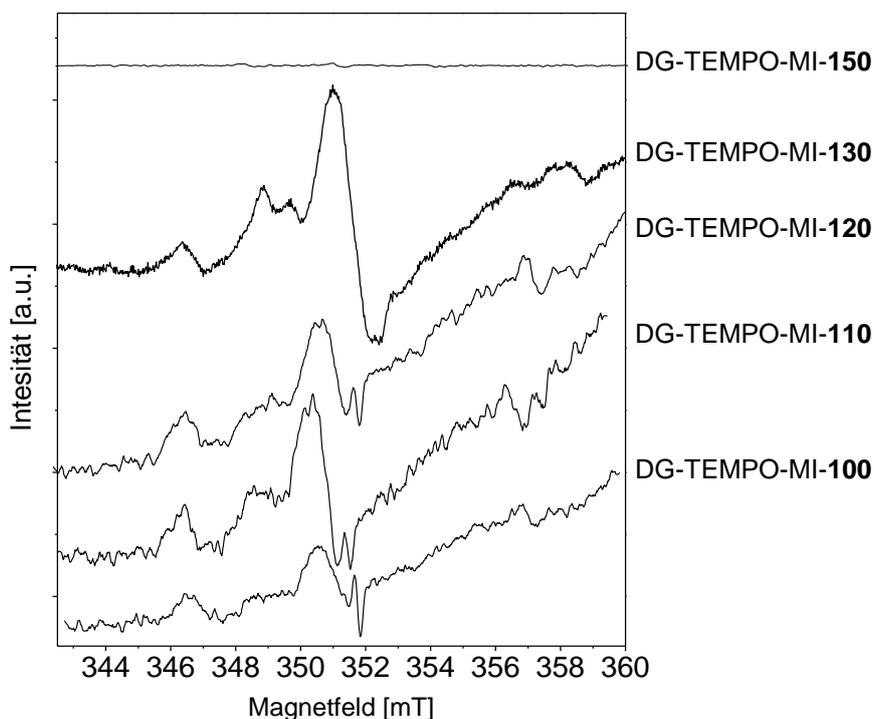
**Tabelle 5:** Ergebnisse der Elementaranalyse der Temperaturreihe.

<b>Probe</b>	<b>N-Anteil [Gew.-%]</b>	<b>TEMPO-MI Anteil [Gew.-% berechnet]</b>
DG-Referenz	0	0
DG-TEMPO-MI-0°C	0	0
DG-TEMPO-MI-100°C	0,05	0,45
DG-TEMPO-MI-110°C	0,22	1,97
DG-TEMPO-MI-120°C	0,23	2,06
DG-TEMPO-MI-130°C	0,24	2,15
DG-TEMPO-MI-150°C	0,03	0,27

Sowohl bei der Referenzprobe aus purem DG als auch bei dem Blindversuch der Reaktion von DG und TEMPO-MI bei 0 °C konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Somit konnte sichergestellt werden, dass alles nicht angebundene TEMPO-MI durch den Waschvorgang entfernt wird. Ab einer Temperatur von 100 °C konnte Stickstoff nachgewiesen werden. Der Anteil an TEMPO-MI vervierfacht sich zunächst bei einer Temperaturerhöhung von 100 auf 110 °C. Danach bleibt der Anteil bei etwa 2 Gew.-%. Erst ab einer Temperatur von 150 °C fällt er wieder stark ab. Der starke Abfall ist auf die Retro-Diels-Alder-Reaktion zurückzuführen, die wie in der Literatur beschrieben,<sup>[163]</sup> ab einer gewissen Temperatur überwiegt.

#### 4.4.3 ESR Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG

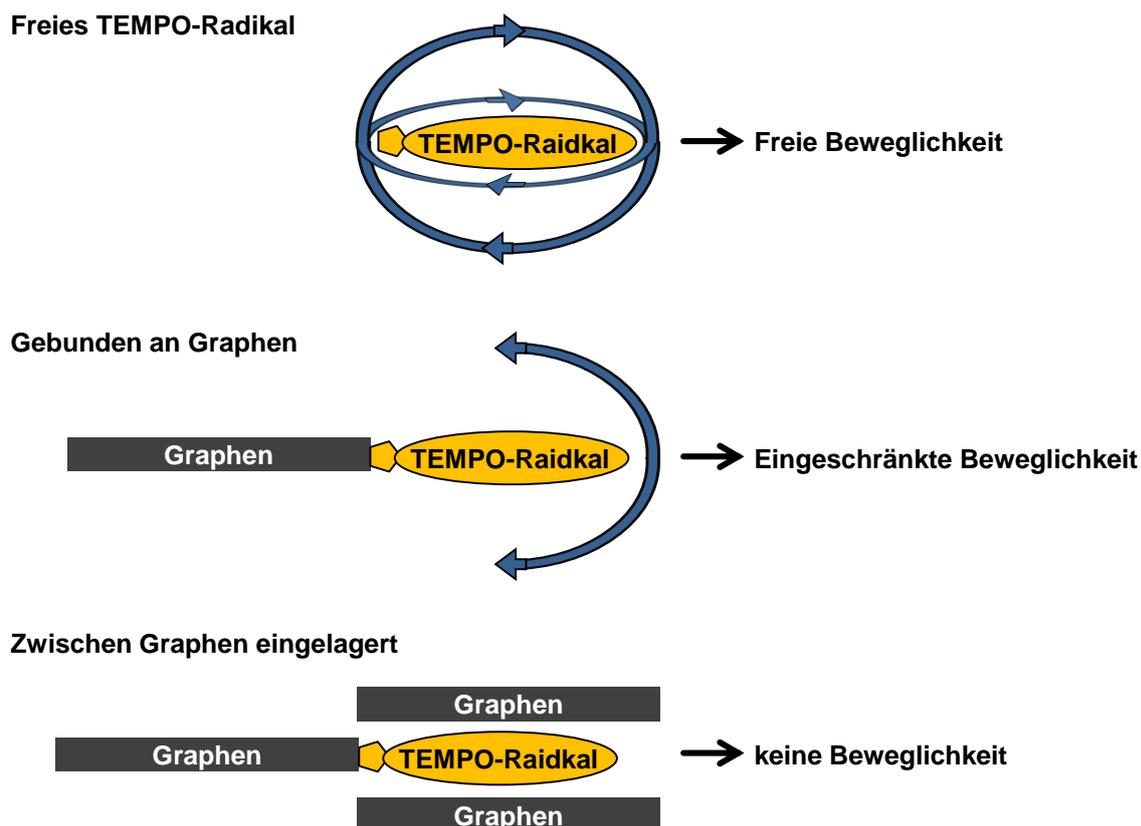
Um das Vorliegen der N-Oxy-Radikale nachzuweisen wurden, die Reaktionsprodukte mittels ESR-Messungen im X-Band untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 43 wiedergegeben.



**Abbildung 43:** ESR-Spektren der Proben DG-TEMPO-MI.

Die erhaltenen Spektren unterstützen die Ergebnisse der Dispersionsstabilitäten und EA-Messungen. Bei den Produkten der Reaktionstemperaturen von 100 bis 130 °C konnten N-Oxy-Radikale detektiert werden. Hingegen weist das Spektrum der Reaktionen bei 150 °C kein Signal auf. Die Abwesenheit eines Signals bei 150 °C lässt sich mit dem Überwiegen der Retro-Diels-Alder-Reaktion begründen.

Die erhaltenen Spektren weisen ein stark anisotropes Verhalten auf. Eine Anisotropie wird im ESR durch Einschränkung von Molekülbewegungen verursacht. Dies ist, wie in Abbildung 44 dargestellt, zum einen der Fall, wenn das Radikal an Graphen bindet und zum anderen wenn es zwischen zwei Graphenschichten liegt.



**Abbildung 44:** Darstellung der Beweglichkeit von freien und gebundenen TEMPO-Gruppen.

Beim Aufreinigen durch Zentrifugation kommt es zwangsweise zu einer teilweisen Agglomeration der Graphen-Partikel. Dabei könnten die TEMPO-Gruppen zwischen den Schichten eingelagert werden. Da bei der Reaktionstemperatur von 150 °C und dem Vergleichsversuch bei 0 °C jedoch kein Signal gefunden werden konnte, kann ausgeschlossen werden, dass auch nicht angebundene TEMPO-MI Moleküle eingelagert wurden.

Zusätzlich wäre es denkbar, das TEMPO-MI bei erhöhter Temperatur polymerisiert und die Anisotropie des Signals durch die eingeschränkte Beweglichkeit in einer Polymerkette herbeigeführt wird. Dies konnte jedoch mit einem Blindversuch von TEMP-MI bei 130 °C ohne DG widerlegt werden, da hier ein komplett isotropes Spektrum erhalten wurde.

Die Probe DG-TEMPO-MI-130 wurde erneut länger vermessen, um das Rauschen zu minimieren und mit dem Signal von freiem TEMPO verglichen (Abbildung 45).

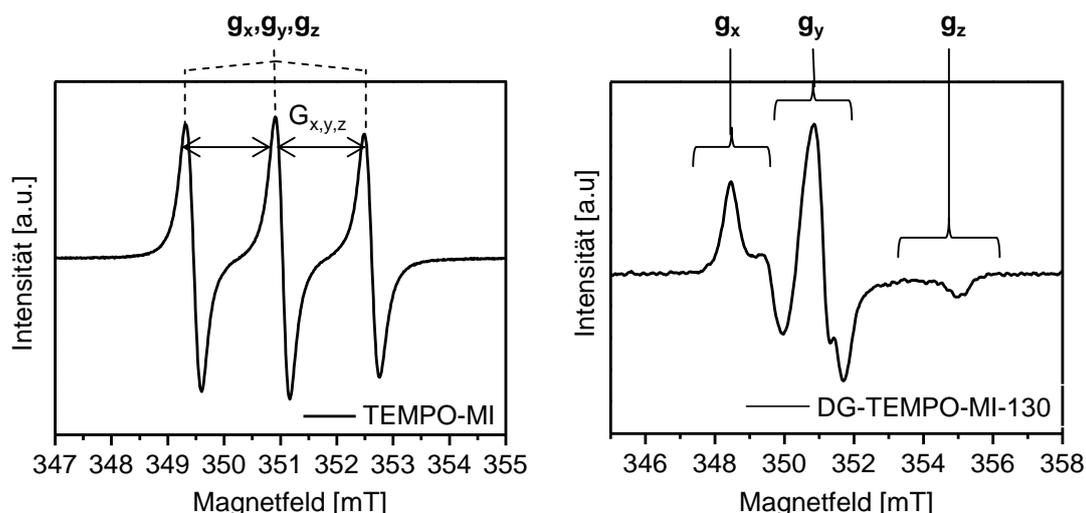


Abbildung 45: ESR-Spektren von TEMPO-MI und DG-TEMPO-MI-130.

Die drei Linien im Spektrum von TEMPO-MI ergeben sich aus der Hyperfeinkopplung. Diese ist in gelösten Molekülen in alle drei Raumrichtungen gleich. Daher repräsentiert die Hyperfeinkopplungskonstante den Mittelwert aus allen Raumrichtungen. Dieser konnte zu  $G_{x,y,z} = 1,6$  mT bestimmt werden.

Aufgrund der eingeschränkten Beweglichkeit des Radikals in der Probe DG-TEMPO-MI-130 unterscheidet sich die Wechselwirkung des Radikals mit dem Magnetfeld nun in den drei unterschiedlichen Raumrichtungen. Durch die Anisotropie fallen  $g_x$ ,  $g_y$  und  $g_z$  nicht mehr aufeinander. Aus dem im X-Band gemessene Spektrum ließ sich jedoch keine Hyperfeinkopplungskonstante ablesen, da die Aufspaltung nicht groß genug war. Aus diesem Grund wurde die Probe im W-Band Spektrometer vermessen. Dieses arbeitet mit einem stärkeren Magnetfeld von 3,22 T, sodass das Signal stärker aufspaltet und besser ausgelesen werden kann.

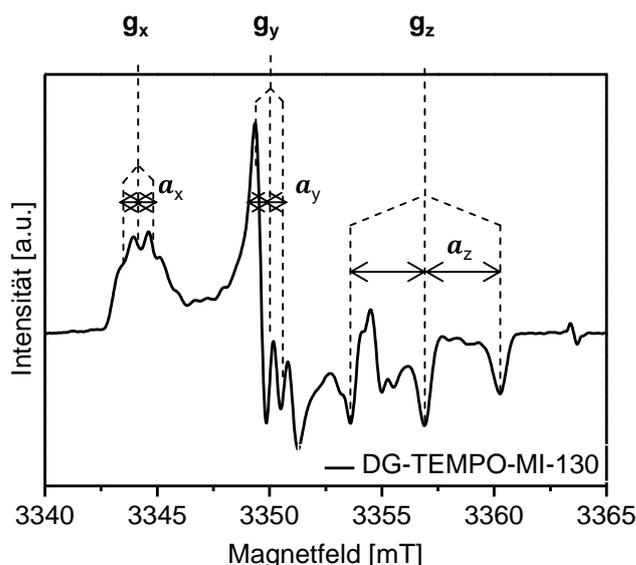
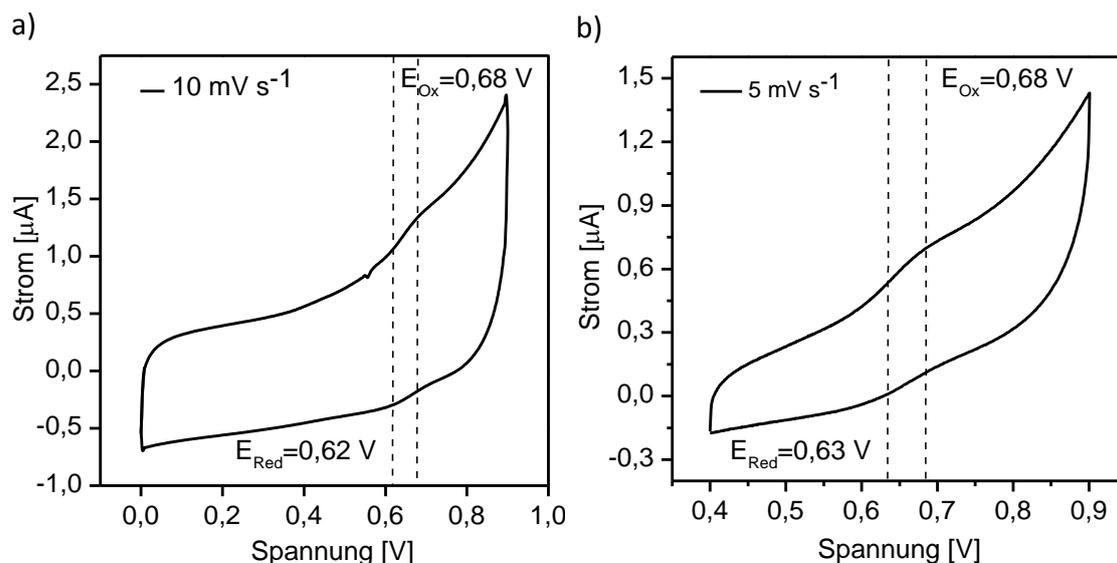


Abbildung 46: ESR-Spektrum von DG-TEMPO-MI-130.

Neben den unterschiedlichen  $g$ -Werten konnten auch die Hyperfeinkopplungskonstanten der einzelnen Raumrichtungen bestimmt werden. Für die Hyperfeinkopplungskonstante ( $a$ ) in  $x$ -Richtung ergibt sich  $a_x = 0,7$  mT, in  $y$ -Richtung für  $a_y = 0,8$  mT und in  $z$ -Richtung für  $a_z = 3,4$  mT. Der Mittelwert der drei Werte ergibt sich zu  $a_{\overline{x,y,z}} = 1,6$  mT. Dies stimmt genau mit der zuvor bestimmten Hyperfeinkopplungskonstante von freiem TEMPO-MI überein. Die Radikale der Probe DG-TEMPO-MI-130 können dadurch eindeutig den  $N$ -Oxy-Radikalen der gewünschten Zielverbindung zugeordnet werden.

#### 4.4.4 CV-Messungen von DG-TEMPO-MI

In vorherigen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Probe mit einer Reaktionstemperatur von  $130$  °C den höchsten Anteil an gebundenem TEMPO-MI lieferte. Diese Probe wurde elektrochemisch per Cyclovoltammetrie untersucht. Zum Messen wurde die gewaschene Dispersion von DG-TEMPO-MI-130 auf eine Glassy-Carbon-Elektrode (GC) aufgetropft und über Nacht getrocknet. Dadurch wurde ein durchgehender Film auf der Elektrode erhalten. Die Messung wurde zunächst mit einer Scangeschwindigkeit von  $100$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  durchgeführt. Dabei wurden jedoch recht hohe kapazitive Ströme gemessen, die das Signal von TEMPO-MI überlagerten. Deshalb wurde die Messung bei verringerten Scanraten von  $10$  und  $5$   $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 47 dargestellt.

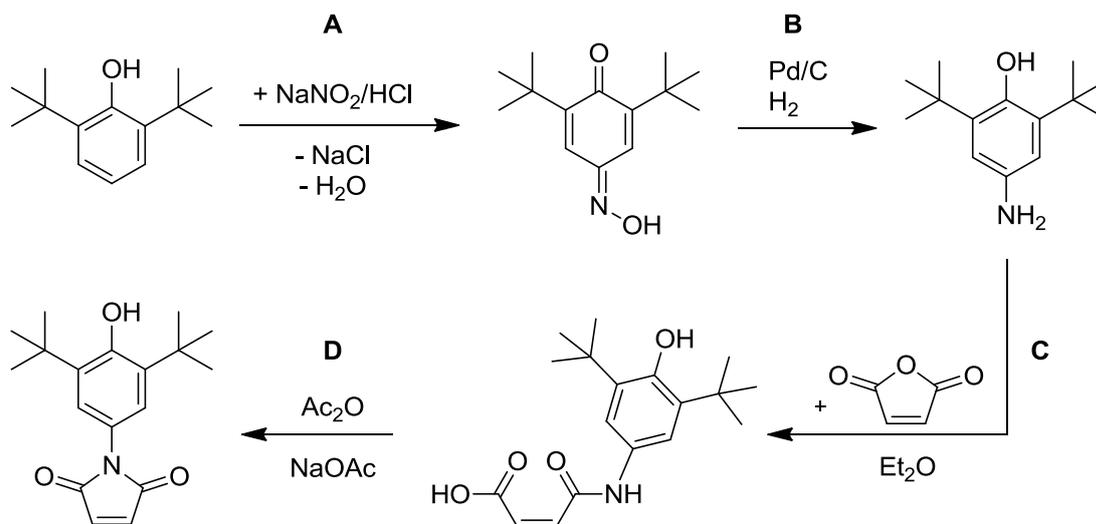


**Abbildung 47:** Cyclovoltammogramme von DG-TEMPO-MI bei a)  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  und b)  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  in MeCN mit TBAFB  $0,1 \text{ M}$ .

Bei beiden Messungen waren neben den kapazitiven Strömen Schultern erkennbar, die im Bereich der Redoxvorgänge von TEMPO-MI lagen. Im anodischen Bereich liegt die Oxidation bei  $E_{\text{Ox}} = 0,68 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl). Die Reduktion liegt auf Seiten der kathodischen Ströme bei  $E_{\text{Red}} = 0,62 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl). Das SEP der Redoxreaktion kann so zu  $0,65 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) bestimmt werden. Dies ist das gleiche Ergebnis was in Abschnitt 4.3.2 für freies TEMPO-MI erhalten wurde. Zusammen mit den Ergebnissen aus EA und ESR kann diese Reaktion eindeutig der Oxidation und Reduktion des TEMPO-Radikals zugeordnet werden.

#### 4.5 Synthese eines Phenoxy funktionalisierten Dienophils

Das mit TEMPO funktionalisierte Graphen besitzt ein reversibles SEP bei  $0,65 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) und eignet sich so als Material für Kathoden. Die Suche nach geeigneten und preiswerten Anoden ist jedoch auch großes Bestreben der aktuellen Forschung. *SCHUBERT et al.* berichtete von der Synthese einer Polymers mit sterisch und elektronisch stabilisierten Phenolen als Seitengruppen, welche ein negatives SEP bei  $-0,7 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) besaßen. Ausgehend davon sollte ein Maleinimid synthetisiert werden, welches über eine ähnliche Funktionalität verfügt. Dazu sollte *N*-(3,5-di-*tert*-butyl-phenol)-maleinimid zunächst über Schema 13 dargestellt und anschließend *via* DA-Cycloaddition an Graphen gebunden werden.



**Schema 13:** Verwendete Darstellungsroute des *N*-(3,5-di-*tert*-butyl-phenol)-maleinimid.

Das zu untersuchende Maleinimid-Derivat konnte durch die in Schema 13 verwendete Syntheseroute synthetisiert werden. Zunächst wurde 2,6-Di-*tert*-butyl-phenol mit Natriumnitrit oxidiert (A). Das erhaltene Oxim konnte über Platin mit Wasserstoff zu dem entsprechenden 4-Hydroxy-anilin hydriert werden (B). Dabei wurden gelbe Kristalle erhalten die sich an Luft sofort zu einem roten Feststoff zersetzen. Das reine Produkt wurde analog der Darstellung von TEMP-MI mit Maleinsäureanhydrid umgesetzt (C). Die Zwischenstufe wurde mit Essigsäureanhydrid entwässert, sodass der Ringschluss eintrat und das Produkt DBPh-MI erhalten wurde (D). In Abbildung 48 ist das NMR Spektrum der Verbindung gezeigt.

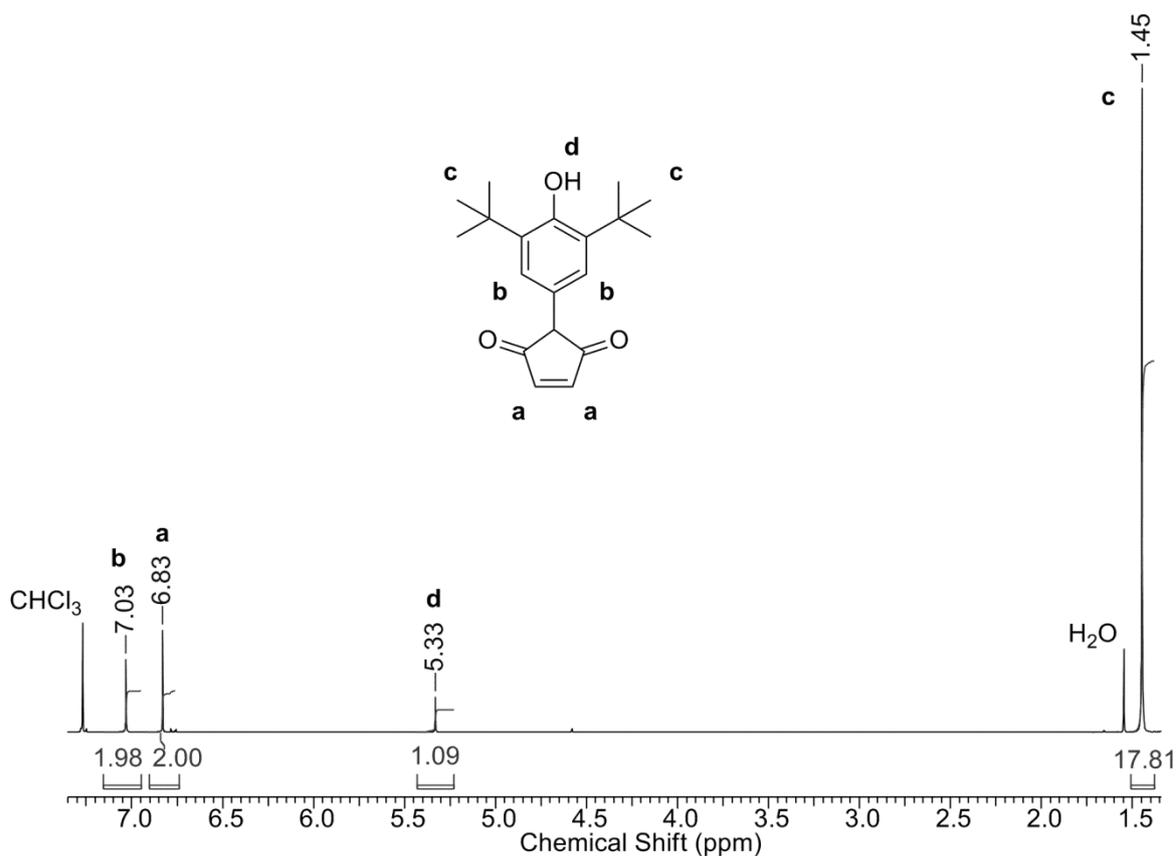
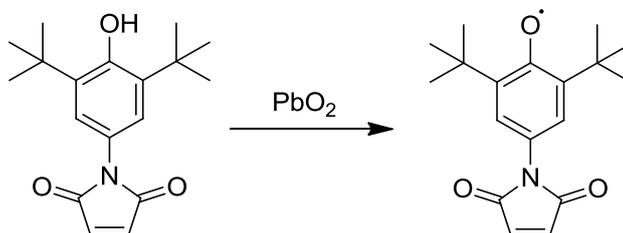


Abbildung 48: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von DBPh-MI.

Um elektrochemisch aktiv zu sein, musste die Verbindung oxidiert werden. Dadurch wird ein Wasserstoff abstrahiert und die radikalische Spezies erhalten. Phenole werden dazu mit Blei(IV)oxid versetzt, da schwächere Oxidationsmittel wie MCPBA oder H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> nicht ausreichen. Wie in Schema 14 gezeigt, wurde DBPh-MI mit einem 10-fachen Überschuss an PbO<sub>2</sub> zu DBPhO-MI umgesetzt.



Schema 14: Oxidation des Phenols mit Blei(IV)oxid zur radikalischen Spezies.

Das Vorliegen der radikalischen Spezies konnte wie in Abbildung 49 gezeigt per ESR bestätigt werden.

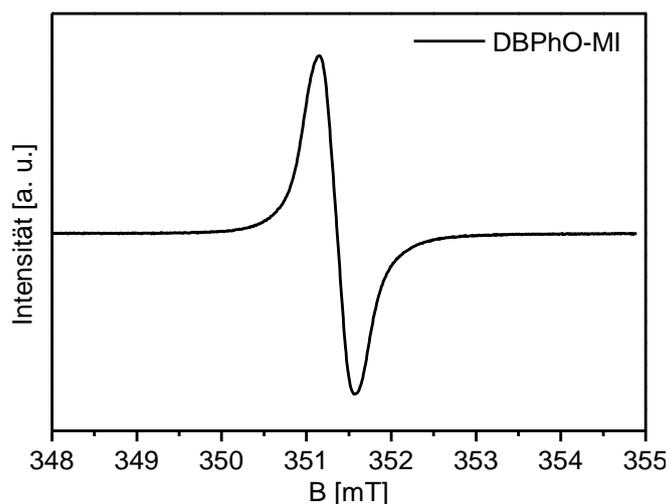


Abbildung 49: W-Band ESR-Spektrum von DBPhO-MI in NMP.

Im ESR-Spektrum ist das Signal von dem am Sauerstoff lokalisierten Radikal zu sehen. Da das Hauptisotop von Kohlenstoff  $^{12}\text{C}$  keinen Kernspin ( $I = 0$ ) besitzt, erfährt das Signal keine Aufspaltung und bildet ein Singulett.

Zusätzlich wurde das Molekül elektrochemisch untersucht. Die Ergebnisse der CV-Messung sind in Abbildung 50 gezeigt.

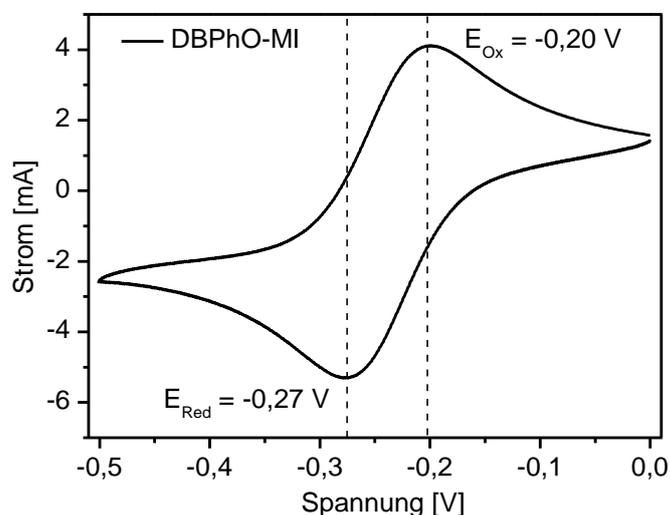


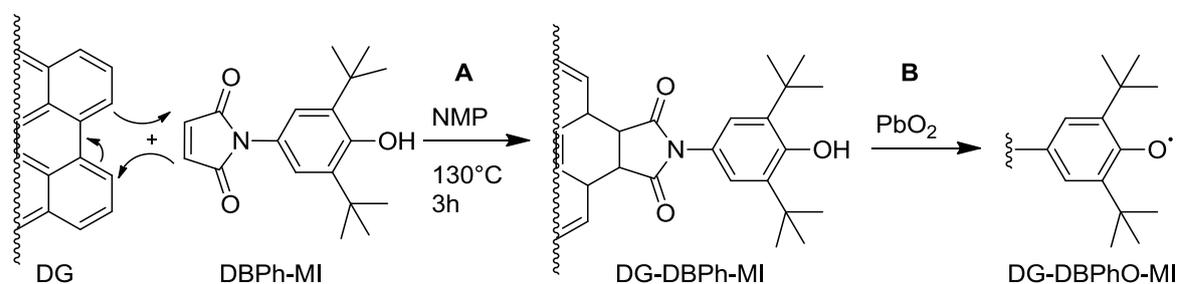
Abbildung 50: Cyclovoltammogramm von DBPhO-MI gemessen bei  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  mit einer GC-Elektrode gegen einen Ag/AgCl-Standard in MeCN mit  $0,1 \text{ M TBAFB}$ .

Die CV-Messungen zeigen ein reversibles Redoxverhalten des Phenoxyis. Die Oxidation erfolgt bei  $E_{\text{Ox}} = -0,20 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), das Maximum der Reduktion liegt bei  $E_{\text{Red}} = -0,27 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl). Der Mittelwert beider Werte ergibt ein SEP der Verbindung bei  $E_{\text{Redox}} = -0,24 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl). Damit ist es im Vergleich zu nicht konjugierten Phenolen in Richtung höherer Potentiale verschoben. Dies lässt sich durch den positiven

mesomeren Effekt des freien Elektronenpaares am Stickstoff des Maleinimids erklären. Dadurch wird die Elektronendichte am Phenoxy-Radikal erhöht, wodurch eine Reduktion erschwert wird.

#### 4.6 Reaktion von DBPh-MI mit DG

Nachdem das anodische Dienophil synthetisiert wurde, sollte es per Diels-Alder-Chemie mit DG zur Reaktion gebracht werden. Dazu wurde es analog der optimierten Bedingungen aus Abschnitt 4.4 bei 130 °C für 3h mit DG gerührt, gewaschen und anschließend mit PbO<sub>2</sub> oxidiert (Schema 15).



**Schema 15:** Anbindung von DBPh-MI an DG mit anschließender Oxidation zur radikalischen Spezies.

Das erhaltene Produkt wurde per EA, ESR und CV Charakterisiert.

Die Elementaranalyse lieferte einen Stickstoffanteil von 0,21 Gew.-%, was einem Anteil an DBPh-MI von 2,08 Gew.-% entspricht. Eine Anbindung war somit erfolgreich. Jedoch konnten sowohl per ESR als auch CV keine Signale erhalten werden, die das Vorliegen der radikalischen Spezies bestätigen. Dies kann daran liegen, dass zu wenig DBPh-MI angebunden wurde, sodass sich der Wert unterhalb der Messgrenze befand. Wahrscheinlicher ist jedoch, dass keine Oxidation stattfand, da sowohl PbO<sub>2</sub> als auch DG-DBPh-MI Feststoffe sind. Zusätzlich wurde versucht die Oxidation durch einen Umsatz mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> und MCPBA zu erzielen. Trotz der Löslichkeit beider Systeme konnte auch hier kein Umsatz erreicht werden. Um einen Einsatz als Anodenmaterial zu gewährleisten müssten weitere, lösliche Oxidationsmittel getestet werden.

## 4.7 Fazit & Ausblick

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die Diels-Alder-Reaktion eine interessante Möglichkeit ist, um defektarmes Graphen mit vielseitigen funktionellen Gruppen zu funktionalisieren. Es konnte bestätigt werden, dass es bei der Anbindung eine maximale Temperatur von 150 °C gibt, bei der die Retro-Diels-Alder-Reaktion überwiegt, und sich die zuvor angebondenen Gruppen lösen. Weiterhin konnte die ESR-Spektroskopie als weitere Methode etabliert werden, um eine kovalente Anbindung zwischen Graphen und den Dienophilen nachzuweisen und Raman-Messungen zu ergänzen. Dazu wurden zwei neue Dienophile mit TEMPO- bzw. Phenoxy-Funktionalitäten synthetisiert, die nach Oxidation radikalische Spezies mit reversiblen Redoxverhalten bilden. Ungebundenes TEMPO-MI besaß ein Potential bei 0,65 V (vs Ag/AgCl) und eignet sich somit als Material für Kathoden. Das Potential von DBPhO-MI befand sich hingegen bei -0,24 V (vs Ag/AgCl) und ist damit für den Einsatz in Anoden zu geeignet. Durch die Durchführung der (2+4)-Cycloaddition bei Temperaturen von 100 bis 150 °C konnte 130 °C als die optimale Temperatur bestimmt werden, die eine maximale Anbindung begünstigt. Die Produkte DG-TEMPO-MI und DG-DBPhO-MI wurden durch Oxidation für elektrochemische Anwendungen in ihre radikalischen Spezies überführt. Anschließend konnte im Falle von DG-TEMPO-MI ein reversibles Redoxpotential detektiert werden, wodurch die Eignung der Verbindung als Material für Kathoden bestätigt werden konnte.

Für die weitere Forschung und die Anwendung in organischen Batterien sollte die Menge an angebondenen Dienen erhöht werden. Da die DA-Reaktion bevorzugt an den Kanten der Graphene stattfindet,<sup>[166]</sup> sollte die Flockengröße variiert werden. Dazu können die Graphendispersionen durch sukzessive Zentrifugation in unterschiedliche Fraktionen aufgeteilt werden. Durch eine Verkleinerung der Flocken sollte es so möglich sein, die Menge an gebundenem Dienophil zu steigern.

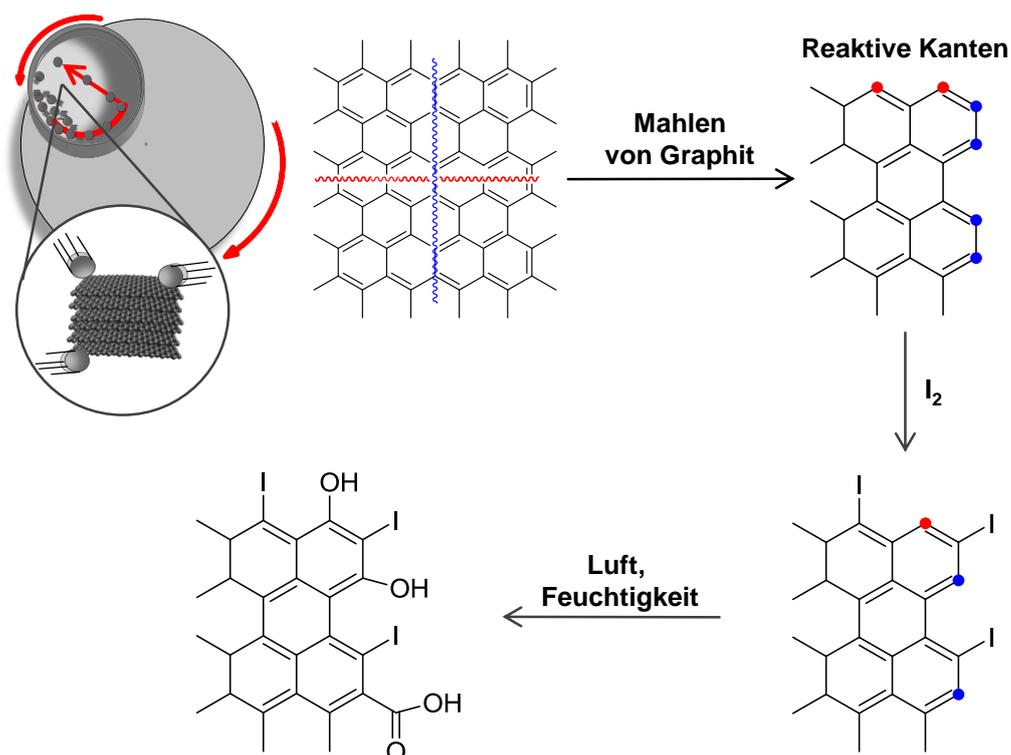
## 5 *In-situ* Anbindung von P3HT an Graphen

Die Kombination von konjugierten Polymeren und Graphenen birgt weitreichende elektrochemische Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[50,78]</sup> Sowohl für Elektroden in ELDCs, als auch für Solarzellen ist besonders die Verarbeitung zu Filme von Interesse.<sup>[54]</sup> Bis auf wenige Ausnahmen<sup>[78]</sup> befasst sich die Forschung bisher hauptsächlich mit einem physikalischen Mischen der Komponenten. Das konjugierte Polymer wird dafür zunächst in einem separaten Schritt synthetisiert. Deshalb wurde in dieser Arbeit untersucht, ob sich P3HT in Gegenwart verschiedener Kohlenstoffmaterialien polymerisieren und *in-situ* an diese anbinden lässt. Als Polymer wurde P3HT verwendet, da es sehr umfangreich untersucht ist und sich deshalb gut als Modellsystem eignet.<sup>[61]</sup> Die Polymerisation wurde mittels direkter-C-H-Arylierung (DAP, engl: *direct arylation polymerization*) durchgeführt, da die Monomere im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen keine Metallorganyle benötigen<sup>[74]</sup> und so die Anzahl der Syntheseschritte verringert werden kann.

Um die breite Anwendungsmöglichkeit der Methode aufzuzeigen, wurden außer den Mühlengraphenen zusätzlich sowohl unfunktionalisiertes Graphen in Dispersion (DG) (Darstellung vgl. Abschnitt 4.1 auf S. 40) sowie funktionalisierte Graphen (TRGO) als Kohlenstoffmaterial verwendet. Anschließend wurden die funktionalisierten Graphene zu Filmen verarbeitet und sowohl auf ihre mechanischen, als auch elektronischen Eigenschaften hin untersucht.

### 5.1 Vermahlung von Graphit in Anwesenheit von Iod

Das Vermahlen von Graphit in der Kugelmühle erlaubt die Zerkleinerung von Graphit in einem Labormaßstab von mehreren Gramm.<sup>[146]</sup> Wie in Abbildung 51 dargestellt werden dabei C-C-Bindungen des Graphits durch mechanische Kräfte gebrochen. Die so entstehenden reaktiven Kohlenstoffzentren an den Bruchkanten der Flocken reagieren in Anwesenheit von Gasen (z.B. CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>) oder Luftfeuchtigkeit unter Bildung von Carboxyl- und Hydroxy-Gruppen. Um dies zu vermeiden, wurden alle Vermahlungen unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.



**Abbildung 51:** Vermahlung von Graphit in der Kugelmühle und Reaktion der reaktiven Kohlenstoffatomen mit Iod und Luft.

Bei der DArP steigt die Reaktivität der Abgangsgruppen in der Reihe  $Cl < Br < I$ .<sup>[73]</sup> Da das Monomer 2-Br-3-HT selbst eine Brom-Gruppe besitzt, war es von Interesse Mühlengraphen zusätzlich mit Iod zu funktionalisieren, um die Chance einer Anbindung des P3HT an Graphen zu erhöhen.

Hierfür wurde Graphit zusätzlich mit einem Zusatz von Iod vermahlen, welches mit den reaktiven Kohlenstoffzentren reagieren sollte. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 6 aufgelistet

**Tabelle 6:** Übersicht der durchgeführten Vermahlungen von Graphit ohne und in Gegenwart von Iod.

Probe	Graphit [Gew.-%]	Iod [Gew.-%]	Mahldauer [h]
MG	100	0	48
MGI-9:1	90	10	48
MGI-3:1	75	25	48

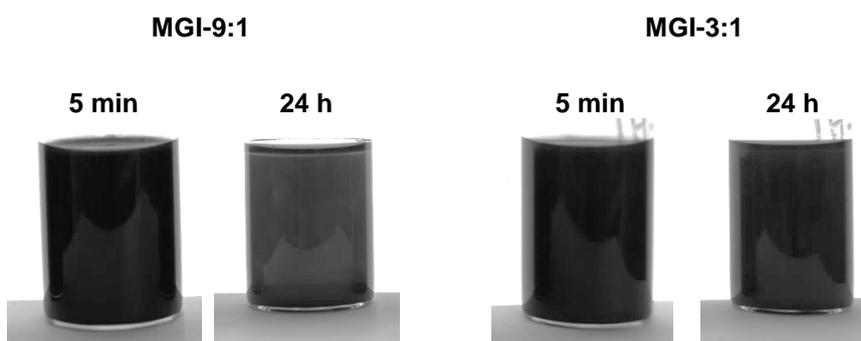
Es war davon auszugehen, dass es einen maximalen Funktionalisierungsgrad gibt, der durch die Anzahl von reaktiven Kohlenstoffzentren bestimmt wird. Um diesen zu bestimmen, wurden zunächst Versuche mit einem Graphit zu Iod Verhältnis von 9 : 1 und

nach Auswertung dieser mit 3 : 1 durchgeführt. Die erhaltene Probe wurde mittels EDX und XPS untersucht. Die Messungen wurden dabei an Luft durchgeführt, sodass alle nicht abgesättigten Kohlentoffe mit CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O abreagierten und die daraus resultierenden sauerstoffhaltigen Funktionalitäten detektiert werden konnten. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse der EDX Messungen zusammengefasst.

**Tabelle 7:** Ergebnisse der EDX-Messungen von mit Iod vermahlenem Graphit.

<b>Probe</b>	<b>C</b> [Gew.-%]	<b>I</b> [Gew.-%]	<b>O</b> [Gew.-%]
MGI-9:1	87	2	11
MGI-3:1	85	14	1

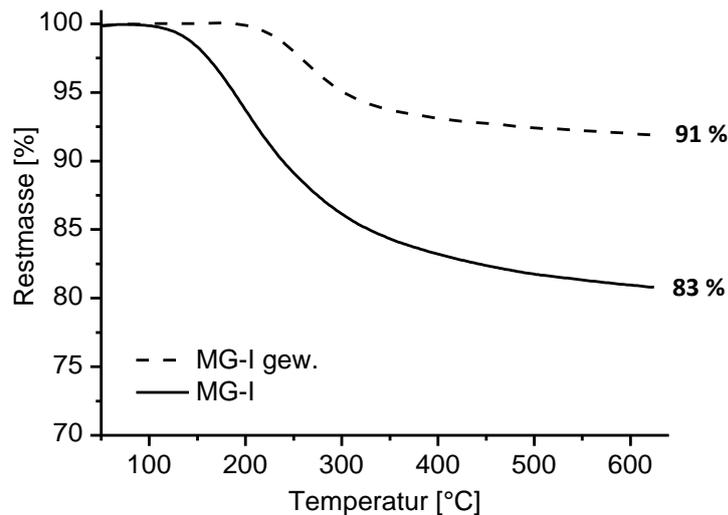
Die Messungen mit einem Verhältnis von 9 : 1 führten zu einem geringen Iod-Gehalt von 2 Gew.-% und einem Sauerstoff-Gehalt von 11 Gew.-%. Um dennoch alle reaktiven Zentren mit Iod zu funktionalisieren, wurde die Menge an Iod im zweiten Versuch verdreifacht. Dies führte zu einem Anstieg des Iod-Gehalts auf 14 Gew.-% und einer starken Abnahme der Sauerstoff Funktionalitäten auf 1 Gew.-%. Für weitere Versuche wurde deshalb nur MGI-3:1 verwendet. Auch die Dispersionsstabilität konnte, wie in Abbildung 52 zu sehen, mit einer Steigerung des Iod Zusatzes erhöht werden.



**Abbildung 52:** Vergleich der Dispersionen von MGI-9:1 und MGI-9:3 nach 5 min und 24 h.

Nachdem die maximale Iod-Konzentration ermittelt wurde, musste die Frage geklärt werden, ob es sich lediglich um Iod-Interkalate oder um kovalent angebundenes Iod handelt. In der Literatur wurden von KUCERA *et al.* ausgiebige Versuche unternommen, um Interkalate von Graphit und Iod zu bilden.<sup>[175]</sup> Nach ihren Methoden konnten sie dies nur erreichen, wenn das Graphit zuvor mit HBr- oder IBr-Gas behandelt und so die Schichten aufgeweitet wurden.<sup>[175]</sup> Eine Interkalation ist im Falle von MGI somit unwahrscheinlich.

Sie untersuchten jedoch nur nasschemische Reaktionen und Verfahren in der Gasphase, allerdings nicht die mechanochemische Vermahlung der beiden Komponenten. Da hier hohe mechanische Kräfte hinzukommen, muss die Kovalenz der Anbindung erneut nachgewiesen werden. Dies konnte durch einen Vergleich von TGA und XPS Messungen von unbehandeltem MGI und MGI welches mehrmals mit THF gewaschen wurde (MGI-gew.) erreicht werden. Die TGA Kurven sind in Abbildung 53 zu sehen.



**Abbildung 53:** TGA Kurven des iodierten Mühlengraphens vor (MGI) und nach der Aufreinigung (MGI-gew.)

Die ungewaschene Probe besitzt einen Onset bei 130 °C was der Sublimationstemperatur von Iod entspricht.<sup>[112]</sup> In der Probe ist demnach noch elementares Iod vorhanden. Hingegen besitzt die gewaschene Probe einen höheren Onset bei 230 °C. Dies zeigt, dass nicht alles Iod in der Probe elementar ist, sondern teilweise eine Bindung eingegangen sein muss. Das Vorliegen von elementarem und gebundenem Iod konnte zusätzlich durch XPS Messungen bestätigt werden (Abbildung 54).

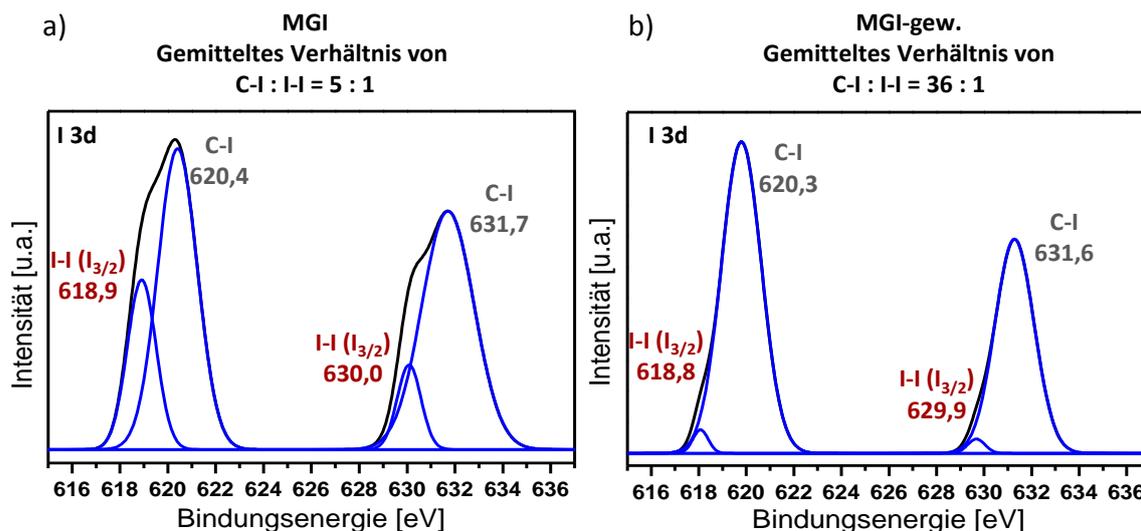


Abbildung 54: Iod 3d Signale der XPS Spektren von a) MGI und b) MGI-gew.

Anhand der Literatur<sup>[148,149]</sup> wurden die Signale im Iod 3d-Spektrum bei 618,9 und 630,0 eV der Bindung von elementarem Iod (I-I) und die bei 620,4 und 631,7 eV denen von Kohlenstoff-Iod (C-I) Bindungen zugeordnet.<sup>[149]</sup> Die Probe nach dem Waschen besitzt nur noch geringe Mengen an elementarem Iod. Ausgedrückt durch ein geringes I-I Signal und einen Anstieg des C-I zu I-I Verhältnisses von 5 : 1 auf 36 : 1 nach dem Waschen.

Die dargestellten Mühlengraphene MG und MGI wurden zusätzlich per SEM-Messungen untersucht. Die Aufnahmen sind in Abbildung 55 gezeigt.

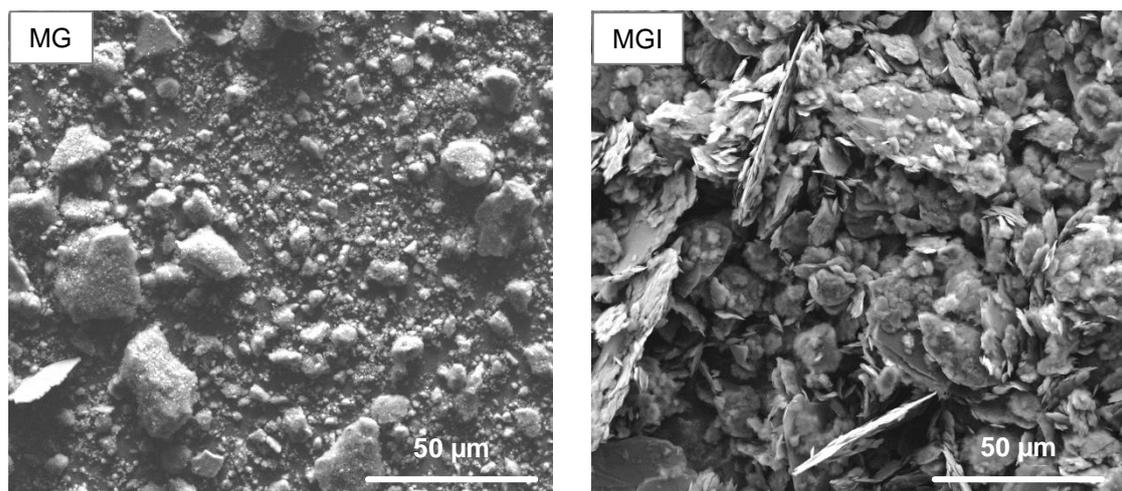


Abbildung 55: SEM-Aufnahmen der vermahlene Graphite MG und MGI.

Zwischen den beiden Produkten ist ein starker struktureller Unterschied zu erkennen. Die nur unter Argon vermahlene Probe MG besitzt hauptsächlich sphärische Partikel mit Durchmessern von kleiner 50 µm. Der Zusatz von Iod bei der Probe MGI hatte hingegen

ein schnelles Abreagieren der reaktiven Kohlenstoffzentren zur Folge, so dass der Abbau verlangsamt wurde und die plättchenförmige Struktur von Graphit erhalten blieb. Auf den Aufnahmen sind Plättchen mit lateralen Dimensionen bis zu 100  $\mu\text{m}$  zu erkennen.

Nachdem ein Ausgangsverhältnis von Graphit zu Iod bestimmt werden konnte, welches den maximalen Funktionalisierungsgrad liefert und eine kovalente Anbindung von Iod an Kohlenstoff nachgewiesen wurde, konnten MG und MGI im Folgenden für Versuche mit P3HT verwendet werden.

## 5.2 Thermische Reduktion von Graphitoxid

Das zu verwendende TRGO wurde ausgehend von Graphitoxid (GO) synthetisiert, welches, wie in Abbildung 56 dargestellt, durch die Oxidation von Graphit erhalten wird. Durch den Einbau der funktionellen Gruppen werden die Schichten des Graphits aufgeweitet.<sup>[118]</sup> Durch die thermische Reduktion spalten sich die eingebrachten Gruppen als Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ) ab. Dadurch werden die Schichten auseinandergerissen. Das Produkt TRGO besteht deshalb aus gewellten Schichten mit vielen Defektstellen. An den Kanten und Defekten lassen sich zudem nicht abgespaltene Hydroxylgruppen nachweisen.<sup>[118,176]</sup>

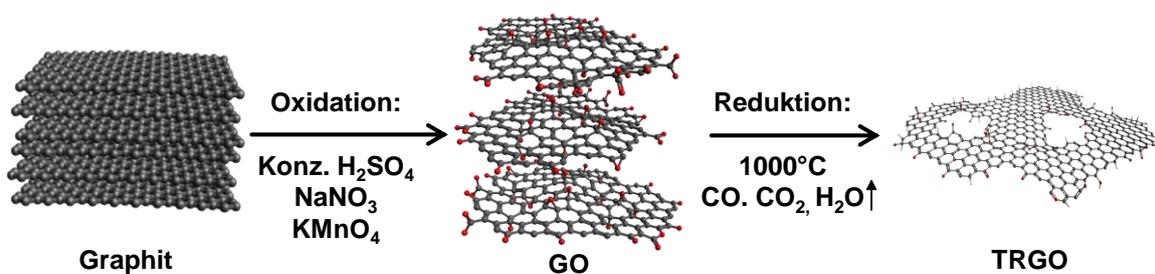


Abbildung 56: Darstellung von TRGO über GO ausgehend von Graphit.

Das zur TRGO-Synthese benötigte Graphitoxid wurde nach einer modifizierten Synthese von *HUMMERS* und *OFFENMANN* dargestellt.<sup>[113]</sup> Dazu wurde Graphit in konzentrierter Schwefelsäure mit  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KMnO}_4$  oxidiert. Das Reaktionsprodukt wurde anschließend mittels Querstromfiltration aufgereinigt.

Um ein Produkt mit möglichst hoher Leitfähigkeit zu erhalten,<sup>[124]</sup> wurde das getrocknete GO bei einer hohen Temperatur von 1000  $^{\circ}\text{C}$  in einem Rohrofen unter Stickstoff-

Atmosphäre reduziert. Das so erhaltene TRGO wurde mittels SEM untersucht (Abbildung 57).

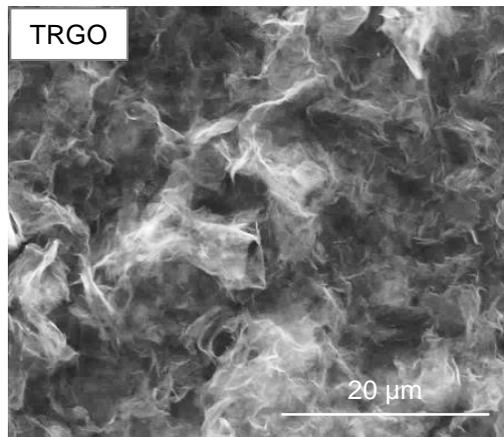


Abbildung 57: SEM-Aufnahmen von TRGO.

In der Aufnahme ist die gewellte Schichtstruktur der TRGO-Flocken gut zu erkennen. Zusätzlich wurde das Produkt per EA- und BET-Messungen charakterisiert (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ergebnisse der EA- und BET-Messungen von TRGO.

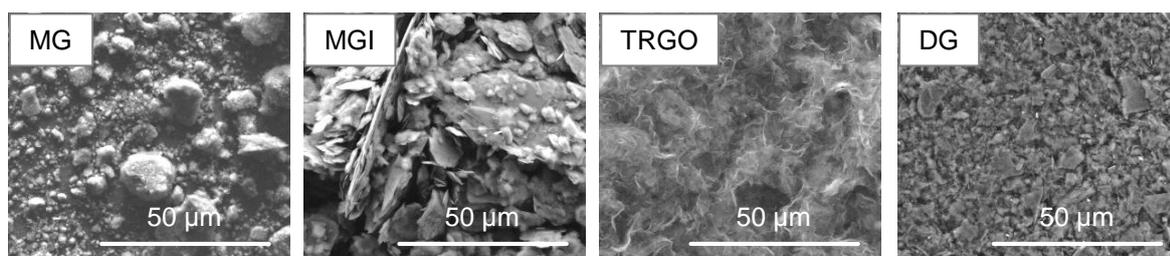
Probe	C [Gew.-%]	H [Gew.-%]	S [Gew.-%]	O <sup>a</sup> [Gew.-%]	BET [m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
TRGO	90,5	0,7	3,3	5,5	752

<sup>a</sup>Berechnet

Die erhaltene Zusammensetzung und Oberfläche von 750 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> stimmt mit den Daten von TRGO aus früheren Arbeiten überein.<sup>[124]</sup> Durch die Aufnahmen und Messungen ist ein großer Unterschied zwischen den Mühlengraphenen und TRGO zu erkennen. Letzteres besitzt durch die schichtartige Struktur eine viel größere Oberfläche.

### 5.3 Polymerisation von 2-Br-3-HT in Gegenwart von MG, MGI, TRGO und DG

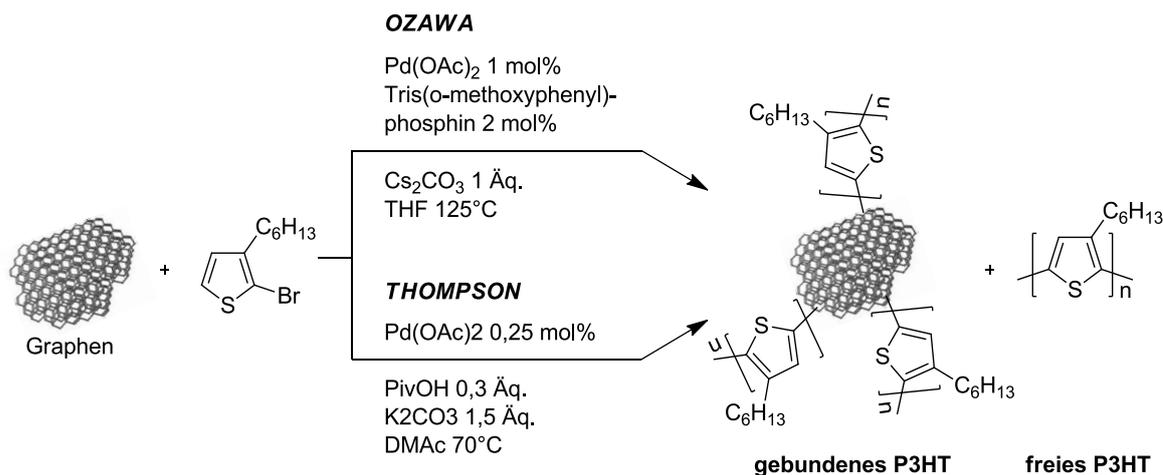
Um die großen morphologischen Unterschiede der vier zu untersuchenden Kohlenstoffmaterialien aufzuzeigen, sind SEM-Aufnahmen von MG, MGI, TRGO und DG in Abbildung 58 abgebildet.



**Abbildung 58:** SEM-Aufnahmen der Graphene MG, MGI, TRGO und DG.

Die Materialien unterscheiden sich zunächst stark in ihrer Größe. Die vermahlene Graphite besitzen laterale Dimensionen bis zu 50 µm (MG), bzw. 100 µm (MGI). Hingegen sind einzelne TRGO-Flocken nicht größer als 10 µm und die Graphenschichten bei DG nicht größer als 5 µm. Zudem bestehen TRGO und DG, im Gegensatz zu MG und MGI hauptsächlich aus einzelnen oder mehrlagigen Kohlenstoffschichten. Die vermahlene Graphite entsprechen dagegen eher kleinen Graphit-Partikeln. Zusätzlich zu der Morphologie unterschieden sich die Materialien auch in ihren funktionellen Gruppen. MG und DG besitzen hauptsächlich Protonen, MGI wurde hingegen mit Iod-Gruppen funktionalisiert, um die Reaktivität gegenüber 2-Br-3-HT zu erhöhen. An den Rändern von TRGO befinden sich nach der thermischen Reduktion zudem hauptsächlich Hydroxy-Gruppen. In den folgenden Versuchen konnte so untersucht werden ob das Verfahren für ein breites Spektrum an Kohlenstoffmaterialien anwendbar ist.

Das für die Polymerisation verwendete Monomer 2-Brom-3-hexylthiophen wurde nach einer literaturbekannten Synthese dargestellt.<sup>[177,178]</sup> Die Polymerisation sollte mittels direkter C-H-Arylierung erfolgen, da diese im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen keine Metallorganyle als funktionelle Gruppen benötigt und somit ein weiterer Syntheseschritt entfällt.<sup>[61,68]</sup> Die nötigen Parameter für eine Homo-Polymerisation von P3HT per DArP. wurden vor allem von *OZAWA et al.* und *THOMPSON et al.* optimiert.<sup>[72,76]</sup> Wie in Schema 16 dargestellt, unterschieden sie sich in der Wahl des Liganden, des Lösungsmittels, der verwendeten Base und der Reaktionstemperatur.



**Schema 16:** Reaktionsbedingungen der Polymerisation von 2-Br-3-HT nach *OZAWA* und *THOMPSON* in Anwesenheit von Graphen.

*OZAWA* verwendet, im Vergleich zu *THOMPSON*, eine um das 10-fache gesteigerte Monomerkonzentration, wodurch er eine höhere Molmasse des Polymers erhält.<sup>[72]</sup> Dies entspricht dem allgemeinen Trend der direkten-C-H-Arylierung, demnach hohe Konzentrationen hohe Molmassen begünstigen.<sup>[75,76]</sup> Zunächst wurden deshalb Versuche analog zu *OZAWA* durchgeführt. Nach den Standardbedingungen ist die Konzentration an Monomer jedoch so hoch, dass bei einem Zusatz von kleinen Mengen MGI oder TRGO ein Rühren der Reaktionsmischung nicht gewährleistet werden konnte. Aus diesem Grund wurde für folgende Versuche ausgehend von den Bedingungen nach *THOMPSON* gearbeitet. Diese Methode hatte außerdem die Vorteile, dass auf einen zusätzlichen Tris(o-methoxyphenyl)-phosphin-Liganden verzichtet werden konnte und die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen ablief. *THOMPSON* bestimmte die ideale Monomerkonzentration, die die höchste Ausbeute und höchste Molmasse lieferte, zu 0,03 mmol·ml<sup>-1</sup>.<sup>[75]</sup> Zunächst wurden die Versuche daher mit dieser Konzentration durchgeführt. Nachdem hier erste Erfolge erzielt werden konnten, wurde im Anschluss die Monomerkonzentrationen (0,09 – 0,23 mmol·ml<sup>-1</sup>) variiert. Ziel war die Steuerung des P3HT zu Graphen Verhältnisses im Produkt. Die Menge an eingesetztem MGI wurde zunächst so bestimmt, dass das Verhältnis von gebundenen Iod-Gruppen zu 2-Br-3-HT 1 : 80 betrug. Hierdurch sollten eine ausreichend hohe Anbindung und Molmasse erzielt werden. Um die Proben untereinander vergleichen zu können, wurde bei allen weiteren Zusätzen die gleiche Menge an Graphen verwendet. Bei DG war dies nicht möglich, da die Konzentration von Graphen in NMP, bedingt durch die Darstellung, nur 1 mg·ml<sup>-1</sup> aufwies. Um ein mögliches Agglomerieren der Graphene bei einem Wechsel des LMs zu unterbinden, wurde die Polymerisation im Fall von DG direkt in der NMP-Dispersion

durchgeführt. Neben den Reaktionen wurden zudem mehrere Vergleichs-, bzw. Blindversuche durchgeführt: Zum einen wurde P3HT ohne einen Graphen-Zusatz polymerisiert. Außerdem wurde MGI in Gegenwart des Katalysators aber ohne Monomer den gleichen Reaktionsbedingungen unterzogen. Zusätzlich wurde ein physikalischer Blend aus zuvor hergestelltem P3HT und MGI hergestellt. Dazu wurde P3HT in einer THF Dispersion von MGI gelöst und das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wurde der Blend nach der gleichen Vorgehensweise wie die anderen Proben aufgearbeitet. Die durchgeführten Reaktionen sind mit ihren Konzentrationen und Reaktionsvolumina in Tabelle 9 zusammengefasst

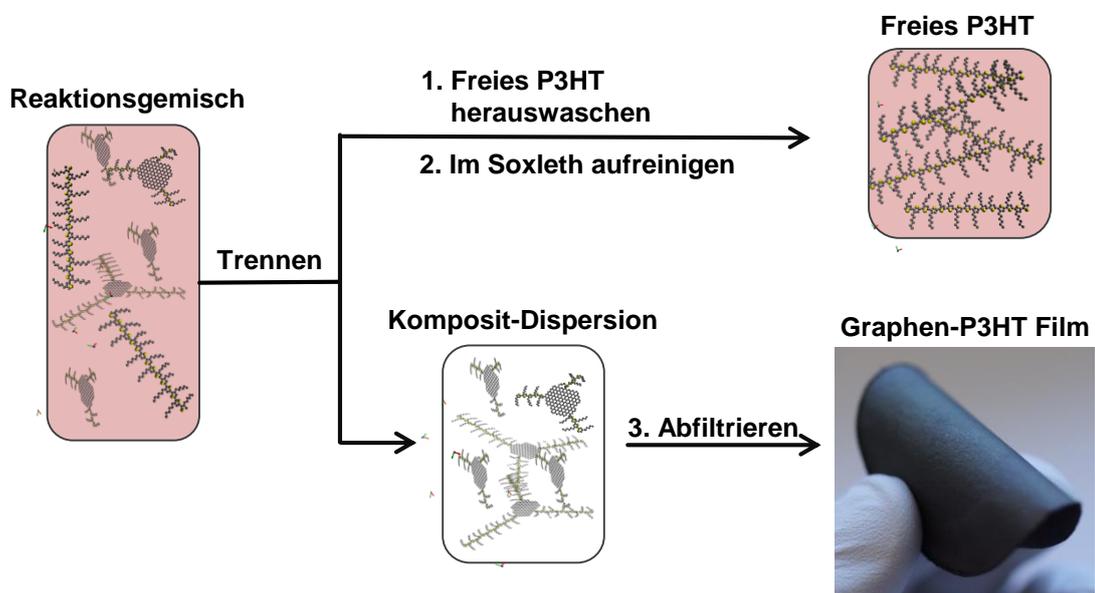
**Tabelle 9:** Einwaagen der Polymerisation von 2-Br-3-HT in Gegenwart von Graphen. Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in DMAc bei 70 °C für 3 Tage durchgeführt.

Proben-ID	Graphenzusatz	Monomer Konz.	Ansatzgröße
	4,4 mg·ml <sup>-1</sup>	[mmol·ml <sup>-1</sup> ]	[ml]
P3HTx1	/	0,04	9
P3HTx2	/	0,09	9
P3HTx3	/	0,13	9
P3HTx6	/	0,26	9
MGI-Blindversuch	MGI	/	9
MG-P3HTx1	MG	0,04	27
MG-P3HTx2	MG	0,09	27
MG-P3HTx3	MG	0,13	27
MG-P3HTx6	MG	0,26	27
MGI-P3HTx1	MGI	0,04	27
MGI-P3HTx2	MGI	0,09	27
MGI-P3HTx3	MGI	0,13	27
MGI-P3HTx6	MGI	0,26	27
TRGO-P3HTx3	TRGO1000	0,13	9
DG-P3HTx3 <sup>a</sup>	DG	0,13	27

<sup>a</sup> in NMP.

Nach der Polymerisation sollte das nicht angebundene P3HT von den P3HT-funktionalisierten Graphenen abgetrennt werden. Außerdem mussten Reaktionsrückstände

in Form von wasserlöslichen Salzen entfernt werden. Dazu wurden die Proben zunächst wiederholt mit THF gewaschen und abzentrifugiert. Anschließend für eine Stunde zunächst in dest. H<sub>2</sub>O, dann in THF gekocht und erneut mehrmals mit THF gewaschen und zentrifugiert bis die überstehende Lösung farblos war. Die gewaschenen funktionalisierten Graphene wurden über einen PTFE-Filter abfiltriert und bei 40 °C im Vakuumofen getrocknet. Abhängig von dem P3HT-Anteil war es anschließend möglich, freistehende Filme vom Filter zu lösen. Das in den THF-Fractionen gelöste P3HT wurde anschließend in Methanol gefällt und mit Aceton und CHCl<sub>3</sub> mittels Soxleth extrahiert, bevor es *via* NMR, DSC und GPC charakterisiert wurde. Die Aufreinigung ist in Abbildung 59 zusammengefasst.



**Abbildung 59:** Trennung des Graphen-P3HT-Komposits von freiem P3HT.

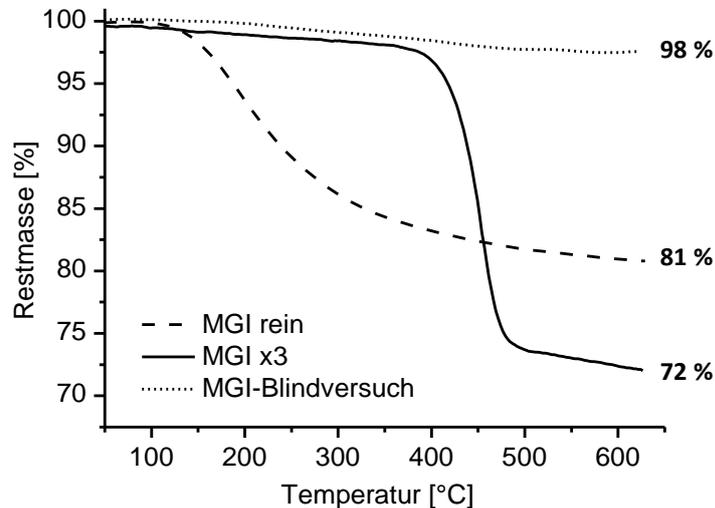
Die Charakterisierung der funktionalisierten Graphene und des freien Polymers wird im Folgenden zunächst getrennt betrachtet.

## 5.4 Charakterisierung der mit P3HT funktionalisierten Graphene

### 5.4.1 Bestimmung des Anteils an P3HT

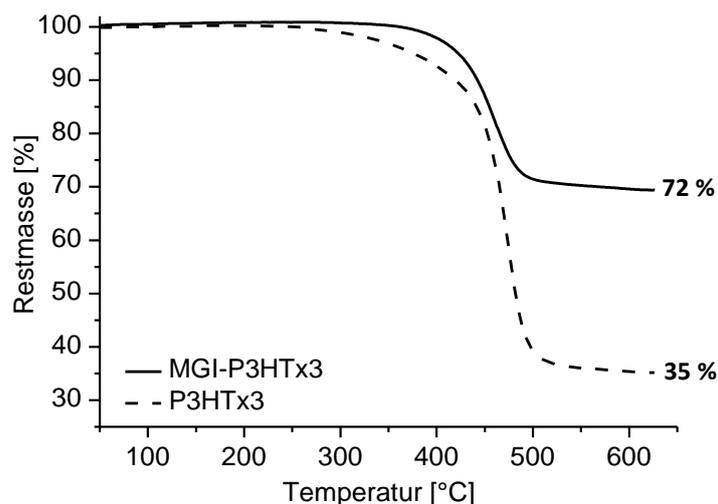
Zunächst sollte der Gehalt an P3HT der einzelnen Proben untersucht werden. Dazu diente eine Kombination aus TGA, EA und EDX Messungen die beispielshalber an der Probe aus Versuch MG-I-P3HT-x3 erläutert wird. Für die Untersuchungen mittels TGA wurde das

Abbauverhalten der mit P3HT funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien zunächst mit nicht umgesetzttem MGI und einem Blindversuch verglichen, bei dem die Reaktion ohne das Monomer durchgeführt wurde (vgl. Abbildung 60).



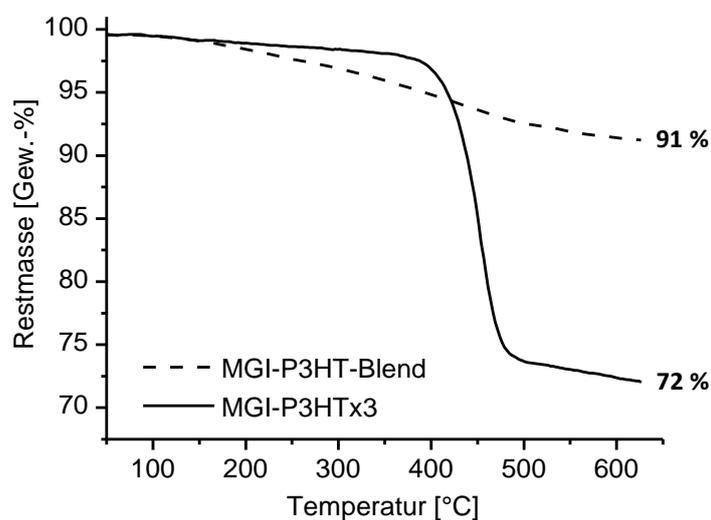
**Abbildung 60:** TGA Kurven der Versuche MGI, MGI-P3HT und MGI-Blind.

Wie schon in Abschnitt 5.1 beschrieben, zeigt MGI einen Abbau von 19 % mit einem Onset bei 130 °C. Der Blindversuch zeigt hingegen nahezu keinen Abbau, die Iod Gruppen wurden also während der Reaktion abgespalten. Die Kurve des funktionalisierten Graphens weist jedoch einen größeren Abbau von insgesamt 28 % auf. Außerdem besitzt sie einen weitaus höheren Onset bei 420 °C. Dieser ist in dem Bereich von P3HT-Homopolymeren. Für eine nähere Bestimmung des P3HT-Graphene, wurde das Abbauverhalten zusätzlich mit dem von freiem P3HT verglichen. Wie in Abbildung 61 zu sehen, besitzen die Kurven einen Onset bei 420 °C, bzw. 430 °C, was darauf schließen lässt, dass es sich in beiden Fällen überwiegend um den Abbau von P3HT handelt. Das freie P3HT baut dabei nur bis zu einer Restmasse von 35 % ab. Somit entspricht der 28 %ige Massenverlust der Probe MGI-P3HTx3 einem P3HT Anteil von 43 Gew.-%.



**Abbildung 61:** TGA Kurven der Versuche MGI-P3HTx3 und freiem P3HTx3.

Weiterhin wurde die Probe MGI-P3HTx3 mit einem physikalischen Blend aus P3HT und iodiertem Mühlengraphen (MGI-P3HT-Blend) verglichen. Dazu wurden MGI in einer P3HT-Lösung in THF dispergiert und bei 70 °C gerührt und vom LM befreit. Anschließend wurde das Gemisch wieder in THF redispersiert und mehrfach analog zu den funktionalisierten Graphenen gewaschen. Dadurch sollte sichergestellt werden, dass es sich bei dem Abbau von 43 Gew.-% um kovalent angebundenes und nicht nur angelagertes P3HT handelt. Die TGA Kurven sind in Abbildung 62 dargestellt.



**Abbildung 62:** TGA Kurven der Probe MGI-P3HTx3 und einem ausgewaschenen physikalischen Blend aus MGI und P3HT.

Zunächst fällt auf, dass auch der ausgewaschene Blend einen Abbau von 9 % zeigt. Der Onset und Kurvenverlauf lässt sich jedoch nicht dem Abbau von P3HT zuordnen. Vielmehr ist er mit dem Abbau von reinem (MGI) oder gewaschenen (MGI-gew.)

vergleichbar. Daher wird der Abbau von 9 % eher durch restliches Iod oder der beim Kontakt mit Luft gebildeten sauerstoffhaltigen Gruppen verursacht. Da es möglich war, alles P3HT von dem physikalischen Blend zu waschen, kann davon ausgegangen werden, dass die durchgeführten Waschschriffe ausreichen, um ungebundenes P3HT vollständig von den P3HT-Graphenen zu trennen.

Neben der Bestimmung des P3HT-Anteils durch TGA-Messungen wurde der Wert zusätzlich durch EA-Messungen bestimmt. Dies erfolgte durch den gemessenen Schwefelgehalt der Proben, der auf eine Wiederholungseinheit von P3HT umgerechnet wurde. Die durch TGA und EA Messungen bestimmten Anteile von P3HT sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

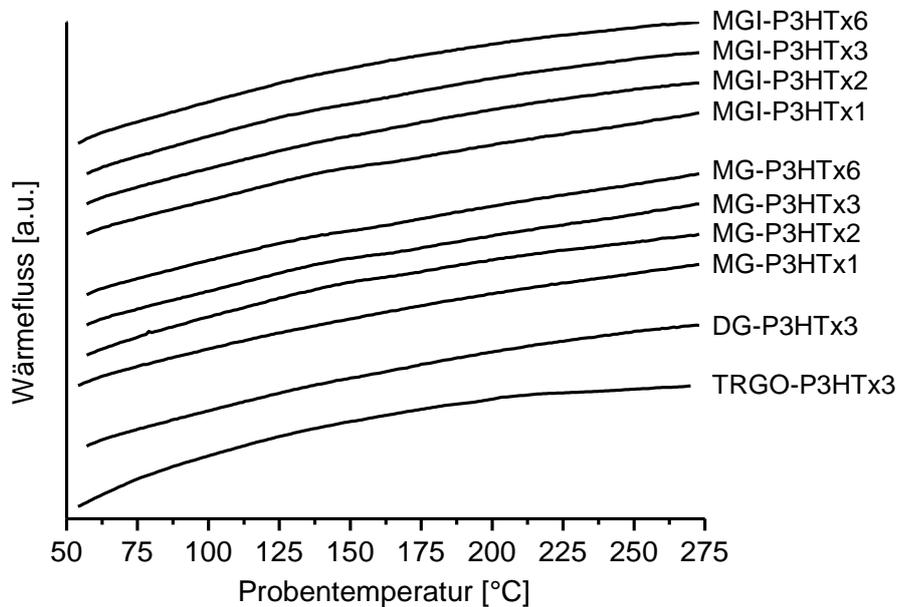
**Tabelle 10:** Ermittelte P3HT-Anteile, bestimmt durch TGA- und EA-Messungen.

Proben-ID	P3HT Anteil [Gew.-%]	
	bestimmt durch:	
	TGA	EA
P3HTx3	100	100
MGI-Blind	0	0
MGI-P3HTx1	11	14
MGI-P3HTx2	21	25
MGI-P3HTx3	42	43
MGI-P3HTx6	49	58
MG-P3HTx1	23	34
MG-P3HTx2	31	50
MG-P3HTx3	45	57
MG-P3HTx6	52	65
TRGO-P3HTx3	42	47
DG-P3HTx3	38 <sup>a</sup>	

<sup>a</sup> bestimmt durch EDX

Die Anteile an P3HT lassen sich durch die Konzentration an Monomer steuern. Bei allen Proben steigt die Menge an gebundenem P3HT mit steigender Monomerkonzentration. Die Bestimmung per TGA lieferte dabei immer einen geringeren Wert als die EDX-

Messungen. Ein Vergleich der unterschiedlichen Graphen-Zusätze zeigt zudem, dass sich die angebundene Menge an P3HT mit steigender Konzentration weniger unterscheidet. Zur Untersuchung des Schmelz- und Kristallisationsverhaltens der funktionalisierten Graphene wurden diese per DSC vermessen. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 63 gezeigt.



**Abbildung 63:** DSC Kurven der funktionalisierten Graphene. Gemessen bei  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

In der Literatur von *THOMPSON et al.* finden sich für P3HT Schmelzpunkte von 170 bis  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[75]</sup> Jedoch konnte bei keinem der hergestellten Kohlenstoffmaterialien ein Schmelzpunkt detektiert werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die angebondenen Ketten in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind und sich nicht zum Kristallisieren ausrichten können. Außerdem wirken die Kohlenstoffpartikel als weitere Störstellen, die eine Kristallisation verhindern. Hingegen konnte in dem physikalischen Blend aus P3HT und MGI ein Schmelzpunkt bei  $181 \text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet werden (Abbildung 64). Der klare Unterschied zwischen den funktionalisierten Graphenen und dem Blend unterstützt das Vorliegen einer Anbindung von P3HT an Graphen.

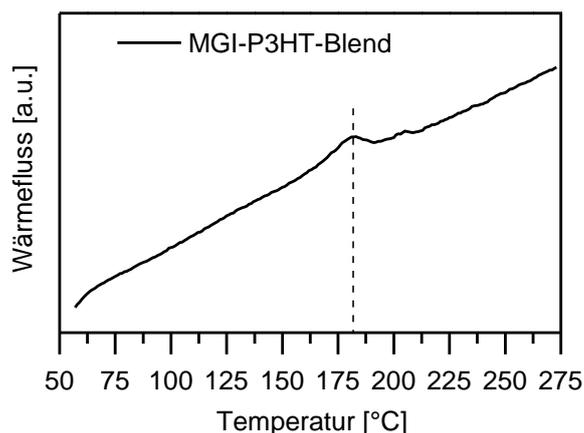


Abbildung 64: DSC-Kurve des MGI-P3HT-Blends.

## 5.5 Charakterisierung von freiem P3HT

Um zu untersuchen, inwiefern die Veränderung der Monomerkonzentration und die Graphenquelle die Polymerisation beeinflusst, wurde das freie P3HT zunächst per GPC und DSC charakterisiert. Die erhaltenen Ausbeuten, gemessenen molekularen Massen und Schmelzpunkte sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Ergebnisse der GPC- und DSC-Messungen des freien P3HTs.

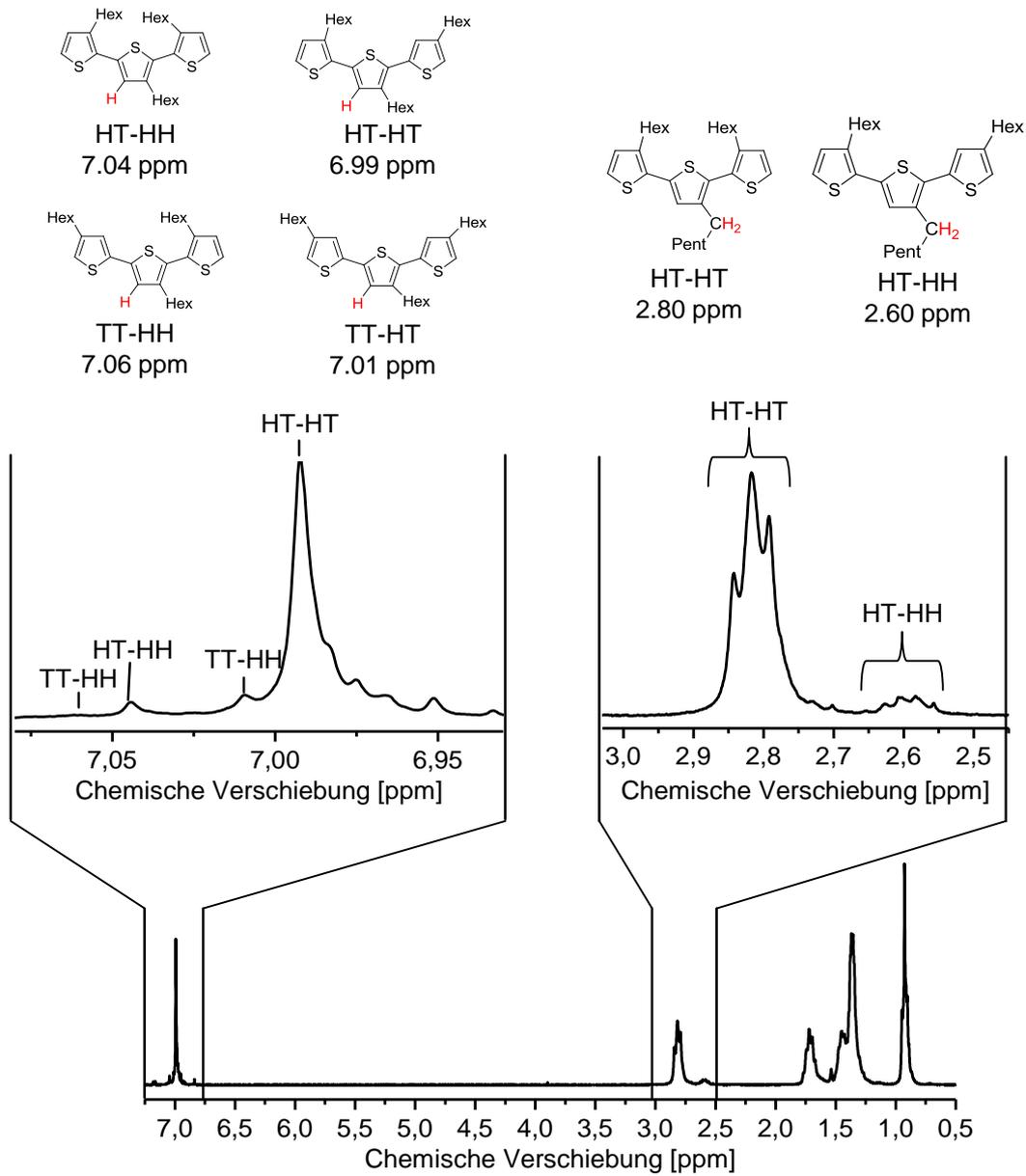
Proben-ID	P3HT Ausbeute		$M_n$ [kg·mol <sup>-1</sup> ]	PDI	$T_m$ [°C]	$T_c$ [°C]
	frei [%]	frei + gebunden [%]				
P3HTx1-Pol	60	60	12,0	4,0	187	155
P3HTx3-Pol	63	63	11,9	4,0	188	157
MGI-P3HTx1	51	59	8,5	4,2	181	145
MGI-P3HTx2	51	59	10,2	4,7	180	148
MGI-P3HTx3	48	62	10,0	4,7	176	147
MGI-P3HTx6	52	63	10,4	4,7	169	139
MG-P3HTx1	32	61	9,2	4,4	179	148
MG-P3HTx2	34	59	9,0	4,7	185	149
MG-P3HTx3	38	61	9,9	4,3	180	151
MG-P3HTx6	46	62	9,3	3,9	175	147
TRGO-P3HTx3	47	63	11,2	3,2	174	145
DG-P3HTx3	56	61	10,7	4,4	178	147

Die Ausbeute an freiem P3HT steigt bei allen Proben mit steigender Ausgangskonzentration an Monomer. Im Vergleich zu den Proben von reinem P3HT<sub>x</sub>(1-6) konnte bei Verwendung eines Kohlenstoffzusatzes jedoch weniger freies P3HT isoliert werden. Wie bei der Charakterisierung der P3HT-Graphene erläutert, entspricht die Differenz in etwa dem Anteil der sich gebunden in den abgetrennten funktionalisierten Graphenen befindet. Die verwendeten Zusätze hatten somit nahezu keinen Einfluss auf die Gesamtausbeute an polymerisiertem P3HT.

Bei den Ergebnissen der GPC-Messungen ist durch den Kohlenstoffzusatz, im Vergleich zu reinem P3HT, eine Abnahme der molaren Masse zu beobachten. Innerhalb der Reihe eines Zusatzes hat eine Änderung der Ausgangskonzentration an Monomer jedoch nur einen geringen Einfluss auf das Molekulargewicht.  $M_n$  sinkt bei den Proben mit Mühlengraphen stärker als bei den Versuchen mit DG und TRGO. Die Verwendung von TRGO führte dabei zur geringsten Abnahme der molekularen Masse. Zusätzlich wurde hier eine engere Verteilung erhalten.

Die Abnahme der Molekulargewichte der Proben mit Zusatz lässt sich auch durch eine Abnahme der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen erkennen. Bei allen Proben ließ sich im Gegensatz zu den an Graphen gebundenem P3HT jedoch eine Schmelztemperatur bestimmen.

Um zu untersuchen, ob neben der molekularen Masse der Polymere auch die Regioregularität durch den Zusatz der Graphene beeinflusst wird, wurden die NMR-Spektren ausgewertet. Wie in Abbildung 65 dargestellt, lässt sich die Defektdichte im aromatischen oder aliphatischen Bereich des NMR-Spektrums bestimmen.<sup>[61]</sup> Da die Signale im aromatischen Bereich jedoch stark überlappen, wurden nur die aliphatischen Signale für eine quantitative Auswertung verwendet. Hier lässt sich die Regioregularität über den Anteil der HT-HT Signale bestimmen.



**Abbildung 65:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe P3HTx3 und Zuordnung der zur Bestimmung der Regioregularität verwendeten Signalbereiche.

Die berechneten Regioregularitäten sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12:** Durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmte Regioregularitäten.

<b>Proben-ID</b>	<b>RR</b> <b>[%]</b>
P3HTx1	90
P3HTx3	89
MG-P3HTx1	88
MG-P3HTx2	88
MG-P3HTx3	88
MG-P3HTx6	87
MGI-P3HTx1	88
MGI-P3HTx2	88
MGI-P3HTx3	87
MGI-P3HTx6	86
TRGO-P3HTx3	89
DG-P3HTx3	86

Die RR der Proben wurde durch die Zusätze nur wenig beeinflusst und sinkt in den meisten Fällen nur um maximal 2 %.

Ein Vergleich der Ergebnissen der GPC- und NMR-Messungen zeigt, dass ein Zusatz von verschiedenen Graphenquellen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen wie Iod- oder Hydroxygruppen zwar einen Effekt auf das Molekulargewicht, jedoch nahezu keinen Einfluss auf die Anzahl an Defektstellen im Polymer hat. Auch die Gesamtausbeute an P3HT, zusammengesetzt aus gebundenem und freiem Polymer, verändert sich durch den Zusatz nicht.

Die Polymerisation per direkter C-H-Arylierung wird somit nur wenig von den verschiedenen Zusätzen beeinflusst und eignet sich somit für eine breite Anwendung.

## 5.6 Mechanische Charakterisierung der Graphen-P3HT-Filme

Wie im obigen Abschnitt beschrieben war es möglich einen Teil der P3HT-Graphen-Verbindungen durch Vakuumfiltration durch PTFE-Filter zu stabilen Filmen zu verarbeiten. Dies war bei allen Graphen-P3HTx3-Proben, also mit einem P3HT-Anteil von ca. 50 Gew.-%, der Fall. Proben mit einem geringeren Polymer-Anteil verblieben pulverförmig und ähnelten den eingesetzten Kohlenstoffmaterialien. Ein zu hoher Anteil an P3HT führte beim Trocknen hingegen zu Rissen im Film. In Abbildung 66 ist dieses Verhalten am Beispiel der Proben MGI-P3HTx(1-6) gezeigt.



**Abbildung 66:** Aufgereinigte Produkte nach der Filtration von MGI-P3HTx(1-6).

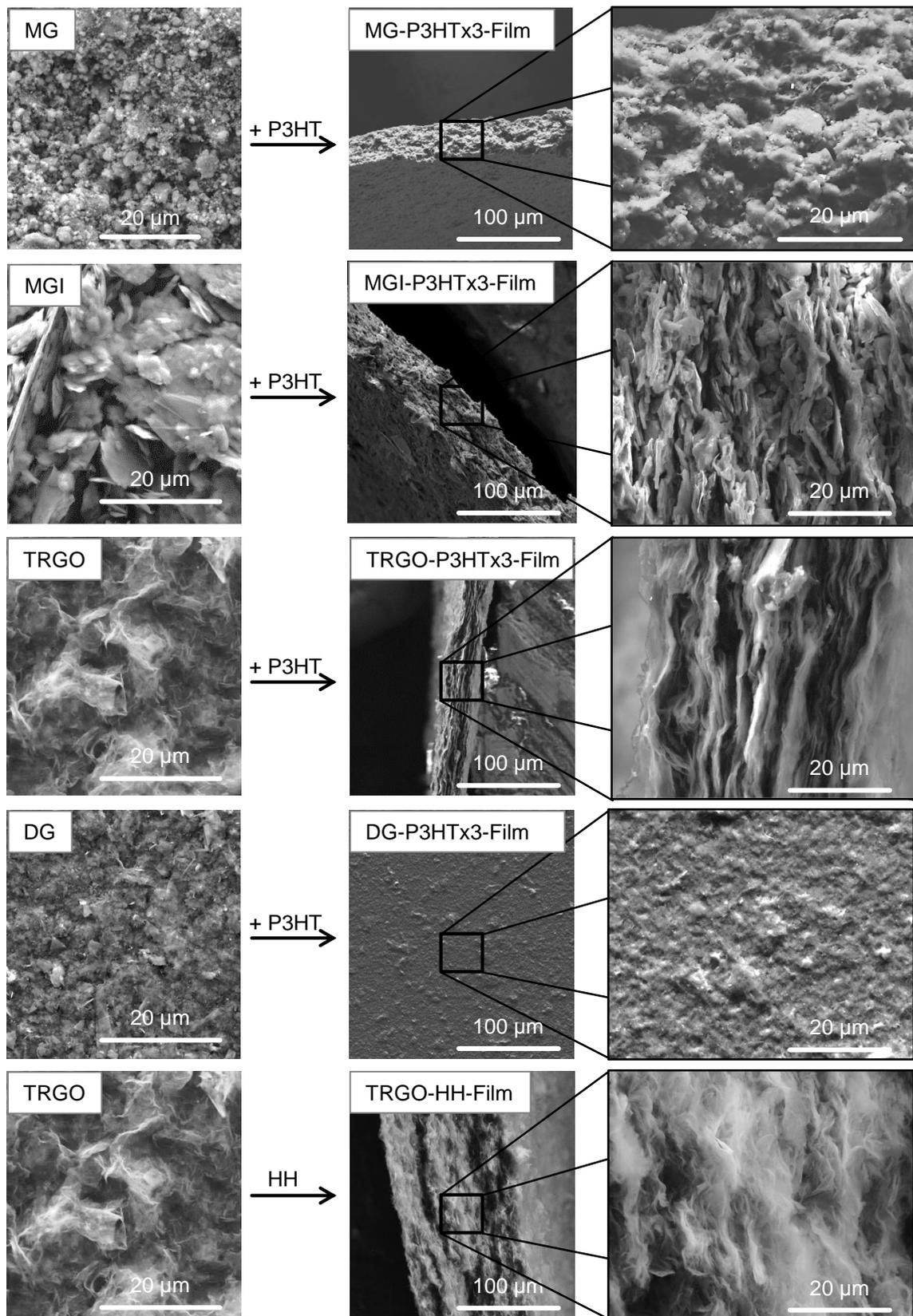
Bei den Graphen-P3HTx3-Proben war es unabhängig vom verwendeten Kohlenstoffzusatz möglich, stabile Filme mit Dicken zwischen 30 und 150  $\mu\text{m}$  zu erhalten. Um sie jedoch besser vergleichen zu können, wurde die abzufiltrierende Menge jeweils so gewählt, dass jeder Film etwa 40 mg Graphen enthielt und eine Dicke zwischen 50 und 80  $\mu\text{m}$  aufwies.

Das Vermögen freistehende Filme zu bilden war vor allem im Vergleich zu reinem MG und MGI interessant, da die reinen Kohlenstoffquellen nach dem Filtrieren keine stabilen Filme bilden, sondern pulverförmig verbleiben. Erst durch den Zusatz von P3HT war es möglich freistehende Filme vom Filter zu lösen. Auch aus unbehandeltem TRGO konnten in einem Blindversuch ohne 2-Br-3-HT keine stabilen Filme erhalten werden. Dies war nur möglich, wenn eine TRGO-Suspension in Wasser vor dem Filtrieren mit einem Hochdruckhomogenisator (HH) bearbeitet wurde. Durch diese Behandlung werden die TRGO-Flocken exfoliert und stabilere Dispersionen gebildet. Der PH-Wert der Suspension wurde mit NaOH auf PH 9 eingestellt, sodass die mit Hydroxy-Gruppen funktionalisierten Flocken zusätzliche Abstoßung erfuhren. Die HH-Dispersion wurde analog zu den P3HT-Kohlenstoff-Verbindungen abfiltriert und mit Ethanol und dest.

Wasser neutral gewaschen. Anschließend war es möglich, einen spröden Film vom Filter zu lösen, der bei der mechanischen Charakterisierung als Vergleich diente.

Auch ein Film aus purem P3HTx3 wurde zu Vergleichszwecken hergestellt. Dazu wurde P3HTx3 zunächst zu  $30 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$  in THF gelöst. Anschließend wurde die Lösung auf einer PTFE-Folie eingetrocknet und ein Film abgelöst. Das Gewicht des Films entsprach so dem der restlichen P3HT-Graphen-Filme.

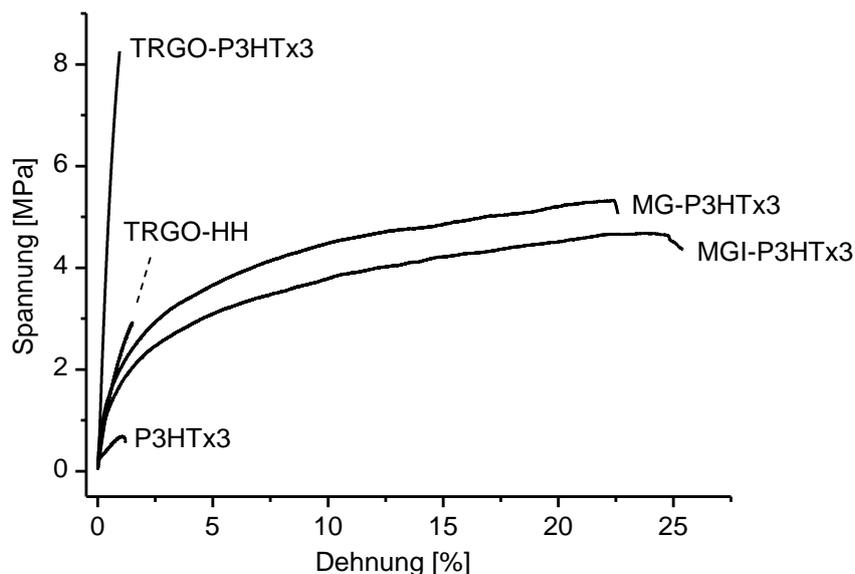
Um zu untersuchen, ob die starken morphologischen Unterschiede der verwendeten Graphene einen Effekt auf die Struktur der Filme hat, wurden diese cryo-gebrochen und mittels SEM untersucht. In Abbildung 67 ist jeweils das verwendete Kohlenstoffmaterial und die Bruchkante der Filme gezeigt.



**Abbildung 67:** SEM-Aufnahmen von links) der verwendeten Graphen-Quellen und rechts) der Bruchkanten der freistehenden Graphen(-P3HT)-Filme.

Bei allen Filmen sind große strukturelle Unterschiede zu erkennen. Die Filme aus MG und MGI bestehen aus einzelnen isolierten Mühlengraphen-Partikeln, die von einer zweiten Phase (P3HT) zusammengehalten werden. Die sphärischen MG Partikel sind dabei gleichmäßig verteilt. Bei den plättchenförmigen MGI-Partikeln ist eine Orientierung senkrecht zur Filtrationsrichtung zu erkennen. Im Vergleich zu den gemahlten Graphenen bilden die TRGO-Flocken durchgehende, zueinander parallele Schichten aus. Durch den Zusatz von P3HT bilden sich im Vergleich zu Filmen aus reinem TRGO größere Strukturen aus. Auch die DG-Flocken lassen sich gut im Produkt erkennen.

Die Filme der Proben auf Basis von MGI, MG und TRGO waren stabil genug, um sie mechanisch zu charakterisieren. Dazu wurden die Filme zu Streifen von 2 x 0,5 cm geschnitten und mittels Zug-Dehnungs-Klemme in der DMA untersucht. Die Messkurven sind in Abbildung 68 dargestellt.



**Abbildung 68:** Typische Zug-Dehnungskurven der präparierten Filme.

Im Vergleich zu den Filmen aus reinem P3HT konnte durch den Zusatz der Kohlenstoffmaterialien eine starke Steigerung des E-Moduls und der maximalen Kraft bis zum Riss erzielt werden. Die Filme auf Basis von Mühlengraphen zeigen zudem ein stark verlängertes Dehnvermögen. In Tabelle 13 ist ein Vergleich der mechanischen Werte zusammengefasst.

**Tabelle 13:** Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der Graphen-P3HT-Filme.

<b>Probe</b>	<b>P3HT</b>	<b>Filmdicke</b>	<b>E-Modul</b>	<b>F<sub>max</sub></b>	<b>ε<sub>Max</sub></b>
	<b>[Gew.-%]</b>	<b>[µm]</b>	<b>[MPa]</b>	<b>[MPa]</b>	<b>[%]</b>
P3HT-pur	100	32 ± 3	62 ± 23	0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2
TRGO-pur	0	-	Pulver. Keine Filmbildung	-	-
TRGO-HH	0	54 ± 2	231 ± 88	2,9 ± 0,3	1,5 ± 0,2
TRGO-P3HTx3	47	62 ± 3	807 ± 65	9,2 ± 1,9	0,95 ± 0,1
MG-pur, MGI-pur	0	-	Pulver. Keine Filmbildung	-	-
MG-P3HTx3	57	57 ± 3	715 ± 40	5,3 ± 0,4	22,4 ± 0,9
MGI-P3HTx3	54	53 ± 3	572 ± 30	4,6 ± 0,3	24 ± 2

Trotz eines ähnlichen P3HT-Anteils, unterscheiden sich die Filme auf Basis von MG und MGI stark von denen aus TRGO. Dies ist auf den strukturellen Unterschied der Filme zurückzuführen, der in den SEM-Aufnahmen erkennbar war. Die Mühlengraphene MG und MGI besitzen wenig Kontaktfläche, sodass die große Dehnung von bis zu 25 % und das duktile Verhalten hauptsächlich von der P3HT-Phase bestimmt werden. Hingegen sind die TRGO-Flocken der Probe TRGO-P3HTx3 durch ihre gewellte Struktur miteinander verzahnt. Dadurch liefern sie einen viel höheren E-Modul von  $807 \pm 65$  MPa und damit eine Steigerung von 350 % gegenüber dem reinen TRGO-HH-Film.

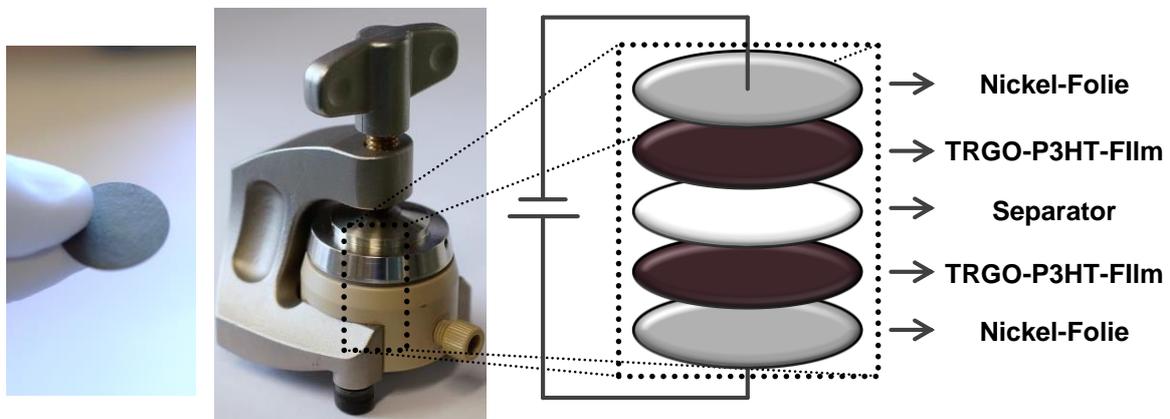
## 5.7 Elektrochemische Charakterisierung der Graphen-P3HT-Filme

Bevor die Filme als Elektroden in einem Kondensator verbaut werden konnten, wurde ihre elektrische Leitfähigkeit mittels Vier-Punkt-Messung getestet. Hierbei machte sich die Struktur der Filme stark bemerkbar. Wie in Tabelle 14 zu sehen besaßen die Filme auf Basis von MG und MGI nahezu keine Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit der Probe TRGO-P3HT betrug jedoch  $2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  und lag damit in einem ähnlichen Bereich wie Filme aus purem TRGO. Auch DG-P3HT lieferte einen Wert von  $0,21 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  und kann somit für eine Verwendung als Elektrode in Betracht gezogen werden. Dies lässt sich auf die in Abbildung 67 sichtbare Schichtstruktur der Proben zurückführen.

**Tabelle 14:** Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit mittels Vier-Punkt-Messung.

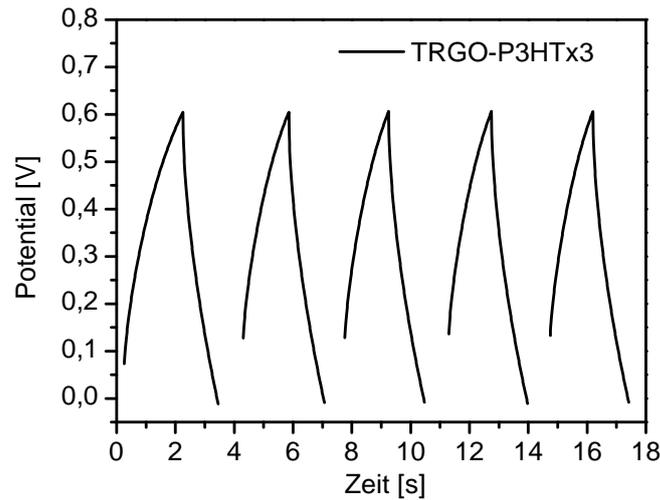
Probe	Elektr. Leitfähig. [S·cm <sup>-1</sup> ]
MG-P3HTx3	< 10 <sup>-5</sup>
MGI-P3HTx3	< 10 <sup>-5</sup>
TRGO-P3HTx3	2,2 ± 0,6
DG-P3HTx3	0,21 ± 0,02

Für weitere Messungen wurden aus den Filmen der Probe TRGO-P3HTx3 1,8 cm große Kreise ausgestanzt. Anschließend wurden sie wie in Abbildung 69 gezeigt, als Elektrode in einer *Coin-Cell-Type* Messzelle verbaut.



**Abbildung 69:** Links) Ausgestanzter Film und rechts) Foto und schematischer Aufbau der verwendeten *Coin-Cell*.

Die Elektroden wurden mit einem Filterpapier als Separator voneinander getrennt. Nickel-Folie diente als Ableitelektrode. Als Elektrolyt wurde eine Lösung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M in Wasser verwendet. Die gemessenen Lade-, Entlade Kurven sind in Abbildung 70 aufgetragen.



**Abbildung 70:** Lade-, Entladekurven mit einer Scangeschwindigkeit von  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Die Messungen bei einer Lade- und Entladegeschwindigkeit von  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  lieferten nach den Gl. (5) und (6) eine spezifische Kapazität von  $C_{\text{sp}} = 173 \text{ mF} \cdot \text{g}^{-1}$ .

$$C_{\text{sp}} (\text{F} \cdot \text{g}^{-1}) = 4 \cdot \frac{C}{m} \quad (5)$$

$$C = \frac{I}{\frac{dV}{dt}} \quad (6)$$

Damit liegt sie unter den Literaturwerten von vergleichbaren P3HT-Graphen-Verbindungen, die Werte in einem Bereich von 200 bis  $300 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  besitzen.<sup>[82]</sup> Durch veränderte Anteile an P3HT oder die Verwendung von weiteren TRGO-Proben, die bei niedrigeren Temperaturen reduziert wurden, könnte die spezifische Kapazität jedoch noch gesteigert werden.

## 5.8 Fazit & Ausblick

Durch die Polymerisation von 2-Brom-3-hexylthiophen in Gegenwart unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien, konnte P3HT ohne weitere Reaktionsschritte direkt an diese gebunden werden. Der Anteil an P3HT an den funktionalisierten Graphenen konnte durch Variation der Ausgangskonzentration des Monomers gesteuert werden. Bei einem P3HT-Anteil von 45 - 55 % konnten die funktionalisierten Kohlenstoffmaterialien, im Gegensatz zu den reinen Graphenen ohne den Einsatz von weiteren Bindern durch Filtration zu

freistehenden Filmen verarbeitet werden. Die elektronischen und mechanischen Eigenschaften dieser hingen stark von der Struktur der verwendeten Graphenquelle ab. Mit gemahlten Graphiten wurden Filme erhalten, die eine Dehnung bis 24 % aufwiesen. Hingegen wurden mit TRGO und Graphen in Dispersion Filme dargestellt, die eine gute Leitfähigkeit aufwiesen und im Vergleich zu den Edukten eine starke Steigerung des E-Moduls erfuhren.

Ein Test der Verbindung TRGO-P3HTx3 als Elektrode in einem Kondensator zeigte, dass die spezifische Kapazität der erhaltenen Materialien bisher unter literaturbekannten Verbindungen liegt. Diese könnte in Zukunft jedoch durch eine Variation der Graphenquellen gesteigert werden. Beispielsweise könnte TRGO verwendet werden, welches bei einer geringeren Temperatur reduziert wurde. Dadurch würde zwar die Leitfähigkeit gesenkt, jedoch die Dichte an funktionellen Gruppen und somit die Kapazität erhöht werden.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode ist im Vergleich zu literaturbekannten Verfahren<sup>[78,82]</sup> eine einfache und günstige Möglichkeit P3HT an unterschiedliche Graphene zu binden. Nachdem die Eignung für stark unterschiedliche Strukturen und funktionelle Gruppen der Kohlenstoffmaterialien nachgewiesen wurde, sollte für die weitere Forschung das konjugierte Polymer variiert werden.

## 6 Zusammenfassende Diskussion

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit bestand in der Darstellung von neuen Materialien für eine potentielle Verwendung in organischen Energiespeichern. Hierbei wurden zum einen neue Synthesestrategien für Elektrodenmaterialien in organischen Batterien, als auch Methoden, um Elektroden für Doppelschichtkondensatoren darzustellen evaluiert. Die vorliegende Arbeit ist in drei Teile gegliedert: Im ersten Abschnitt wurde die Synthese eines neuen redoxaktiven Polymers vorgestellt, welches sich als Material für Anoden in organischen Batterien eignet. Im Vergleich zu literaturbekannten Polymeren<sup>[36,45]</sup> sollte die neue Verbindung eine höhere Ladungsdichte besitzen, um so die Kapazität künftiger Batterien zu erhöhen. In Teil zwei sollte untersucht werden, ob sich die für organische Batterien notwendigen, redoxaktiven Gruppen direkt an Graphen binden lassen und so auf ein Polymerrückgrat verzichtet werden kann. Darüberhinaus war es das Ziel des letzten Abschnitts, die in der Literatur beschriebene mehrstufige Anbindung des konjugierten Polymers P3HT an Graphen, durch einen *in-situ*-Ansatz mittels direkter C-H-Arylierung zu vereinfachen. Um die Anwendungsmöglichkeiten zu bestimmen, sollte die Methode an mehreren Kohlenstoffmaterialien untersucht werden, die sich hinsichtlich ihrer Morphologie und der Art ihrer funktionellen Gruppen unterscheiden. Die wesentlichen Erkenntnisse dieser Arbeiten sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

### 6.1 Darstellung eines neuen redoxaktiven Polymers für Anoden in organischen Batterien

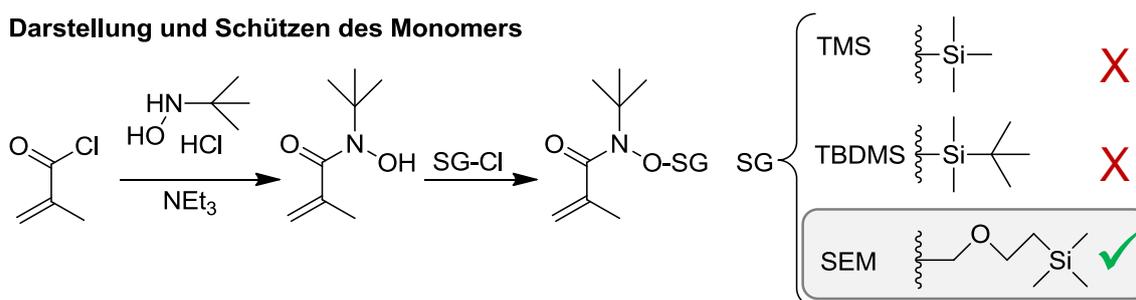
Um mit gängigen Batteriesystemen wie Li-Ionen-Akkus zu konkurrieren ist eine Steigerung der Kapazität von organischen-radikal-Batterien nötig. Vor allem im Bereich der Anoden, also Redoxpolymere mit negativem Standardelektrodenpotential, gibt es derzeit nur wenige literaturbekannte Verbindungen.<sup>[36,45]</sup> Diese basieren auf sterisch gehinderten Phenolen<sup>[36]</sup> oder Aryl-nitroxiden<sup>[45]</sup> und besitzen dadurch vergleichsweise hohe Molmassen pro aktiver Radikal-Einheit von 287, bzw. 258 g·mol<sup>-1</sup>. Die Ladungsträgerdichte verhält sich antiproportional zum Molekulargewicht und beträgt für diese Verbindungen 93, bzw. 104 Ah·kg<sup>-1</sup> (Berechnung vgl. Abschnitt 3, S. 33).

Um im Rahmen der Arbeit eine Steigerung der Ladungsdichte zu erzielen, sollte ein redoxaktives Polymer mit Hydroxamsäuren als aktive *N*-Oxy-Einheit Verwendung finden. Die für elektrochemische Anwendungen benötigte Stabilität der elektrochemisch aktiven

Radikale wird i. A. durch sterische Abschirmung erreicht. Zudem darf sich kein Proton in  $\alpha$ -Position befinden, da dies zu einem beschleunigten Abbau führt. Unsubstituierte Hydroxamsäuren erfüllen durch die Carbonylfunktion zumindest auf einer Seite des Stickstoffs diese Bedingungen. Für eine vollständige Abschirmung wurde zudem ein *tert*-Butyl-Rest eingeführt. Die Stabilität dieser geschützte Hydroxamsäurefunktion konnte in der Literatur bereits zumindest für niedermolekulare Verbindungen durch das Vorliegen eines reversiblen Redoxpotentials nachgewiesen werden.<sup>[48]</sup> Durch die Kombination mit einem PMA-Backbone war es zudem möglich das Molekulargewicht der Verbindung auf  $156 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  zu senken und die Ladungsdichte somit auf  $171 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  zu steigern.

Das für die Polymerisation benötigte Monomer konnte, wie in Schema 17 dargestellt, ausgehend von Methacrylsäurechlorid durch die Umsetzung mit *tert*-Butyl-hydroxylamin synthetisiert werden.

#### Darstellung und Schützen des Monomers

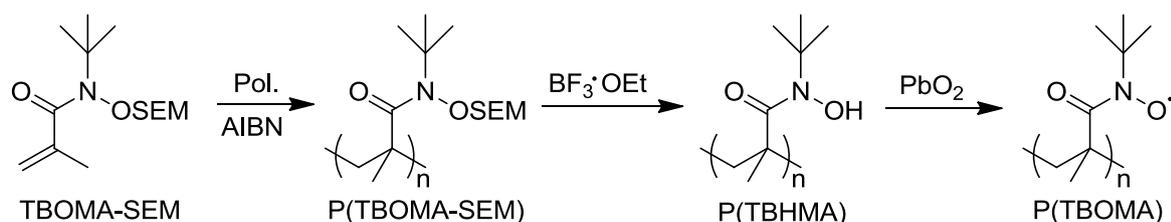


**Schema 17:** Synthesestrategie und eingesetzte Schutzgruppen (SG) im Zuge der Herstellung des Monomers.

Für eine störungsfreie Polymerisation musste die Hydroxamsäure zunächst geschützt werden. Dafür wurden drei Silyl-Schutzgruppen getestet, von denen, nachgewiesen durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen (Abbildung 23, S. 34), aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs nur SEM-Cl zu einem quantitativen Umsatz führte.

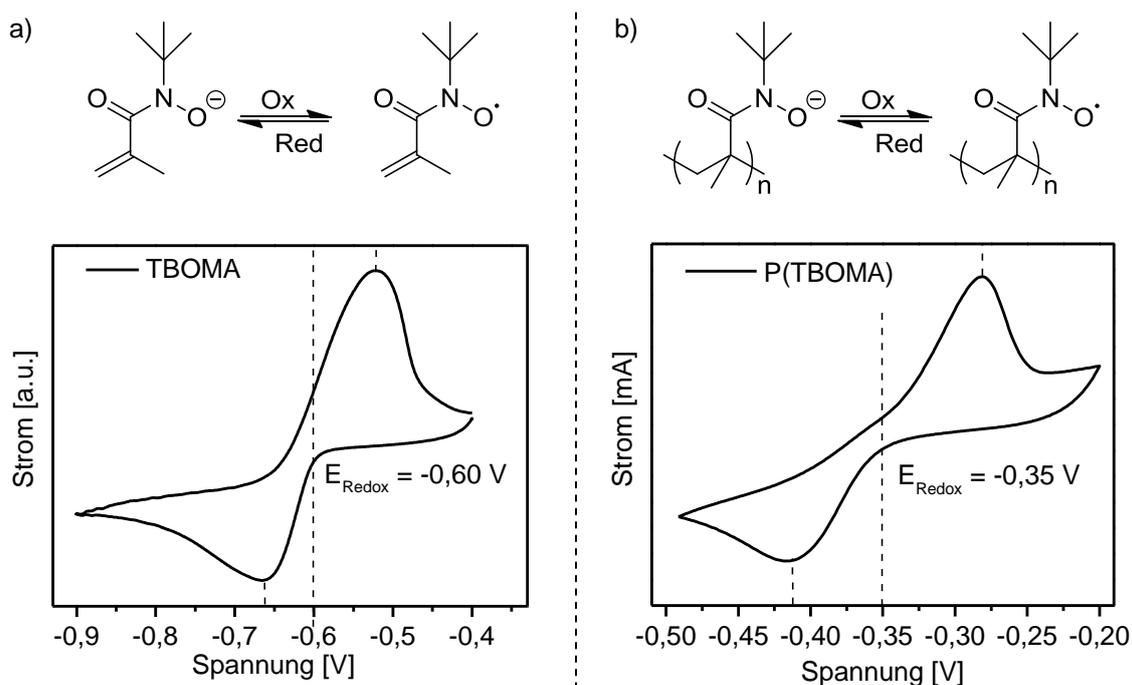
Das geschützte Monomer TBOMA-SEM wurde daraufhin wie in Schema 18 radikalisch polymerisiert.

### Polymerisation und Aktivierung für elektrochemische Anwendung



**Schema 18:** Verwendete Synthesestrategie zur Darstellung des elektrochemisch aktiven Polymers.

Die Schutzgruppe wurde anschließend mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  entfernt. Zur elektrochemischen Aktivierung wurde die Hydroxamsäurefunktion mit  $\text{PbO}_2$  in die radikalische Spezies überführt. Um die Redoxpotentiale zu bestimmen und mit Literaturdaten zu vergleichen, wurden sowohl das aktivierte Monomer als auch Polymer cyclovoltammetrisch vermessen (Abbildung 71).



**Abbildung 71:** Schema der Oxidation und Reduktion und CV Messungen von a) TBOMA und b) P(TBOMA) bei  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  mit einer a) GC-, bzw. b) Pt-Elektrode und Ag/AgCl-Referenz in MeCN mit  $0,1 \text{ M TBAFB}$ .

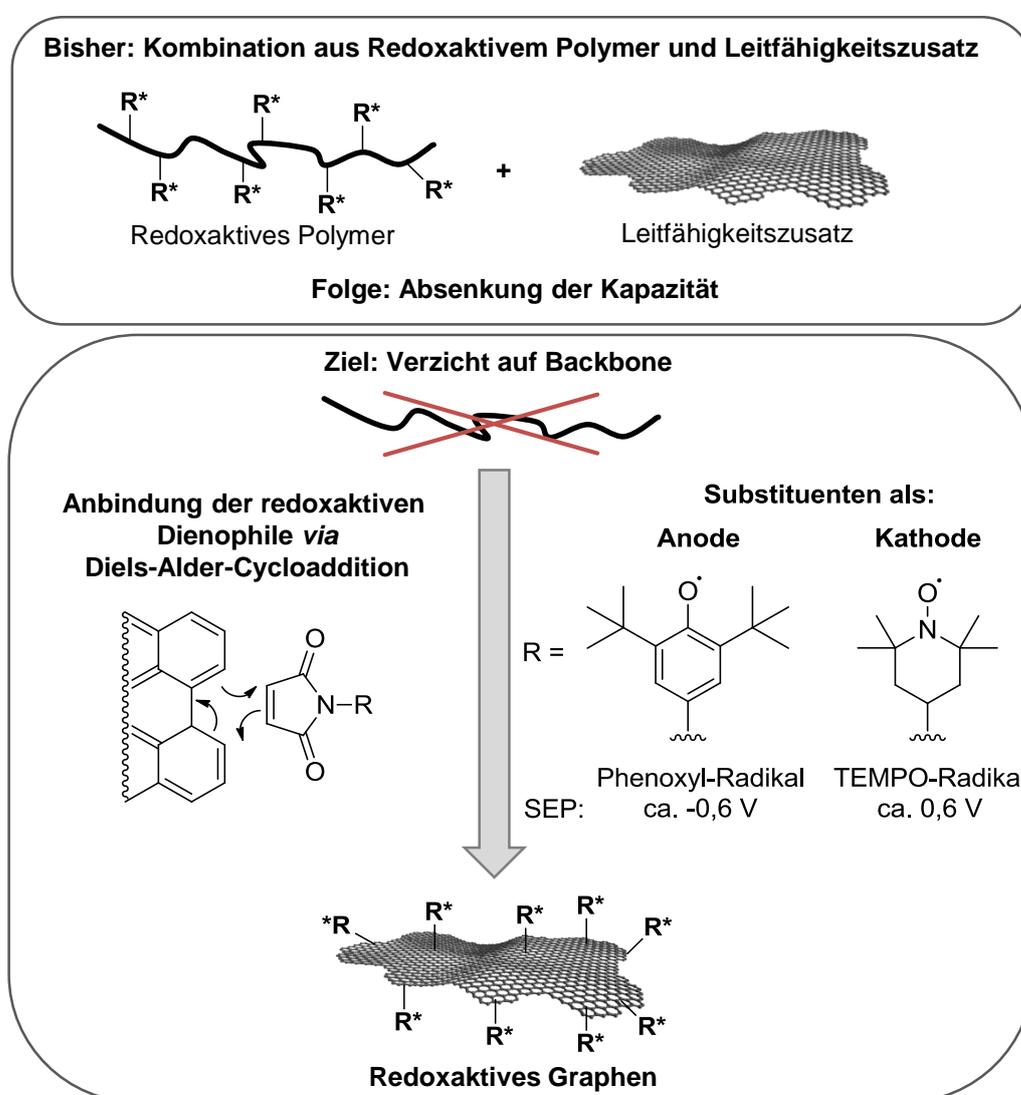
Hierbei zeigte sich, dass das Monomer TBOMA ein negatives Standartelektrodenpotential bei  $-0,60 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) aufweist. Damit stimmt es mit dem Wert der Benzohydroxamsäure aus der Literatur überein.<sup>[48]</sup> Durch die Polymerisation wird die Doppelbindung in Einfachbindungen des Polymerrückgrats überführt. Dabei geht der elektronenziehende Effekt der  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Kohlenstoffe verloren, sodass sich das

Potential des Polymers auf  $-0,35$  erhöht. Die Verbindung besitzt somit ein höheres Potential als bisher in der Literatur verwendete redoxaktive Polymere.<sup>[36,45]</sup> Darüber hinaus besitzt es eine um 84 % höhere Energiedichte von  $171 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Das hier dargestellte Polymer P(TBOMA) stellt somit durch die hohe Ladungsdichte eine große Verbesserung gegenüber literaturbekannten Verbindungen dar.

Ausblickend besteht in der Untersuchung zur Verwendung als Elektrodenmaterial die Notwendigkeit den Oxidationsgrad des Polymers zu bestimmen. Hierfür muss das Polymer mit einem Leitfähigkeitszusatz (z. B. CB, CNT) vermischt und zu Elektroden verarbeitet werden. Durch CV-Messungen kann so zudem die Zyklenzahl und damit die Langlebigkeit der Verbindung untersucht werden. Zusätzlich könnte die Energiedichte weiter erhöht werden, indem ein Acrylat- statt des Methacrylat-Rückgrates verwendet wird.

## 6.2 Anbindung von redoxaktiven Dienophilen an Graphen *via* Diels-Alder-Chemie

Da redoxaktive Polymere selbst nicht leitend sind, müssen sie für den Einsatz in Elektroden zunächst mit bis zu 50 Gew.-% Leitzusätzen, wie CB oder CNTs, vermischt werden.<sup>[13,37,43]</sup> Hierdurch wird die theoretisch erreichbare Kapazität stark abgesenkt. In dieser Arbeit sollte deshalb untersucht werden, ob es möglich ist die redoxaktiven Funktionalitäten direkt an Graphen zu binden. Somit könnte auf das Polymerbackbone verzichtet werden, wodurch Gewicht eingespart und schlussendlich die Kapazität des Systems gesteigert werden könnte (Abbildung 72).



**Abbildung 72:** Gegenüberstellung von: Oben) der bisherigen Darstellung von Elektroden aus redoxaktiven Polymeren und Graphen und unten) der direkten Anbindung von redoxaktiven Gruppen an Graphen.

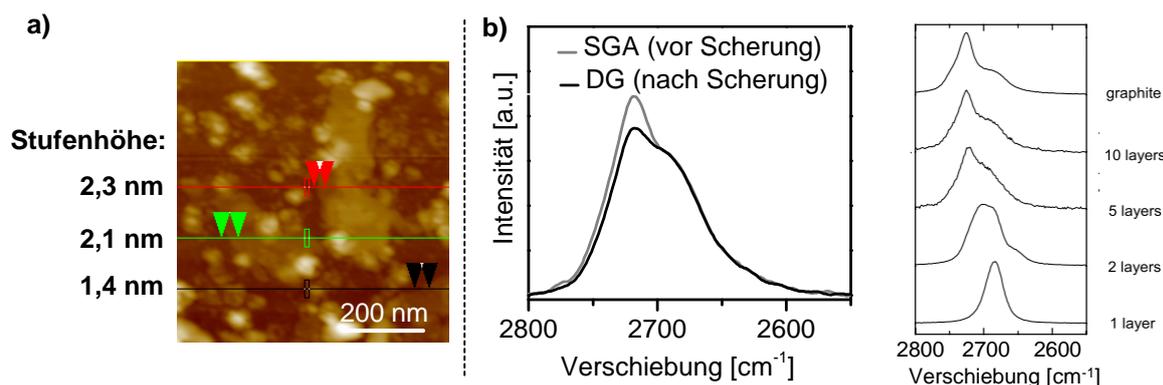
Um die Syntheseschritte der Anbindung möglichst gering zu halten, sollte die in der Forschung erst seit wenigen Jahren beschriebene Diels-Alder-Cycloaddition an Graphen Verwendung finden.<sup>[163,165]</sup> Im Vergleich zu anderen Funktionalisierungsmethoden<sup>[78]</sup> muss das Graphen zuvor nicht durch weitere funktionelle Gruppen für eine Anbindung aktiviert werden.

### 6.2.1 Scherinduzierte Exfolierung von Graphit in Dispersion

Das für die Reaktion verwendete Graphen wurde ausgehend von in NMP dispergiertem Graphit hergestellt, welches in Anlehnung an *COLEMAN et al.*<sup>[97]</sup> mit einem Ultraturrax bei Scheeraten von über  $10^4 \text{ s}^{-1}$  behandelt wurde. Dabei werden Mono- und Multilagen abgelöst, die ohne zusätzliche Dispergierhilfen in Dispersion verbleiben. Nach der Behandlung mit dem Ultraturrax wurden die Proben bei 200 g zentrifugiert, um größere Partikel abzutrennen. Als Ausgangsmaterial wurden vier unterschiedliche Graphite in den Lösungsmitteln NMP und *o*-Xylol untersucht. Diese unterschieden sich hinsichtlich ihrer Größe und Struktur, wie in SEM-Aufnahmen sichtbar war (Abbildung 27, S. 41). SAG und KFL besitzen laterale Dimensionen von größer 50  $\mu\text{m}$ . SGA enthält hingegen nur Flocken mit einem Durchmesser von kleiner 10  $\mu\text{m}$ . Als vierte Probe wurde der expandierte Graphit MLG verwendet, der eine Ziehharmonika-ähnliche Struktur besitzt.

Zunächst konnte durch testen der Dispersionsstabilität *o*-Xylol als LM ausgeschlossen werden, da sich mit keinem der Graphite stabile Dispersionen bildeten. Hingegen ergaben die Versuche in NMP Dispersionen, die alle optisch über mehrere Tage stabil waren. Mittels Messungen in einem LUMisizer konnte dennoch zwischen den unterschiedlichen Ausgangsmaterialien unterschieden werden. Die stabilsten Dispersionen und damit die Dispersion mit der höchsten Konzentration an Graphen wurden ausgehend von SGA-Graphit erhalten. Dies ist auf die vergleichsweise geringen Ausgangsdimensionen der Flocken zurückzuführen, die ein leichteres Eindringen der Lösungsmittel-Moleküle ermöglichen. Die folgenden Versuche wurden deshalb ausschließlich mit Graphen-Dispersionen (DG) aus dem Mikrographit SGA durchgeführt.

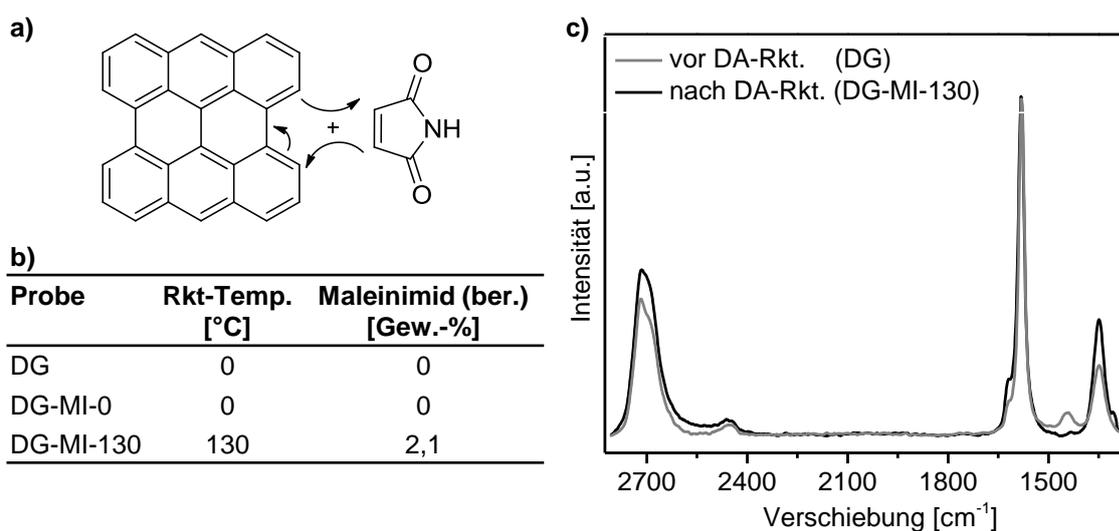
Wie in Abbildung 73 gezeigt, wurden mittels AFM und Raman-Messungen durch Vergleiche mit *MEYER et al.*<sup>[172]</sup> im Dispersion-Graphit sowohl Monolagen als auch Mehrlagengraphen mit einstelligen Schichtenzahlen nachgewiesen.



**Abbildung 73:** a) Bestimmung der Flockenhöhe durch AFM-Aufnahmen und b) Vergleich der D-Bande von DG und SGA-Graphit mit Literaturspektren.<sup>[172]</sup> Adapted with permission from <sup>[172]</sup> Copyrighted by the american Physical Society

## 6.2.2 Diels-Alder-Reaktion von Graphen und Maleinimid

Zur evaluierung der von *SARKAR et al.*<sup>[163]</sup> beschriebenen Reaktion von Graphen mit Maleinsäureanhydrid wurde das in Abschnitt 6.2.1 erhaltene Graphen in Dispersion (DG) in Anlehnung an die Literatur bei 130°C für 3 h mit Maleinimid zur Reaktion gebracht. Nach ausgiebigem Waschen wurde die Probe per EA und Raman-Spektroskopie untersucht und mit Werten einer Blindprobe, die lediglich bei Raumtemperatur behandelt wurde, verglichen (Abbildung 74).



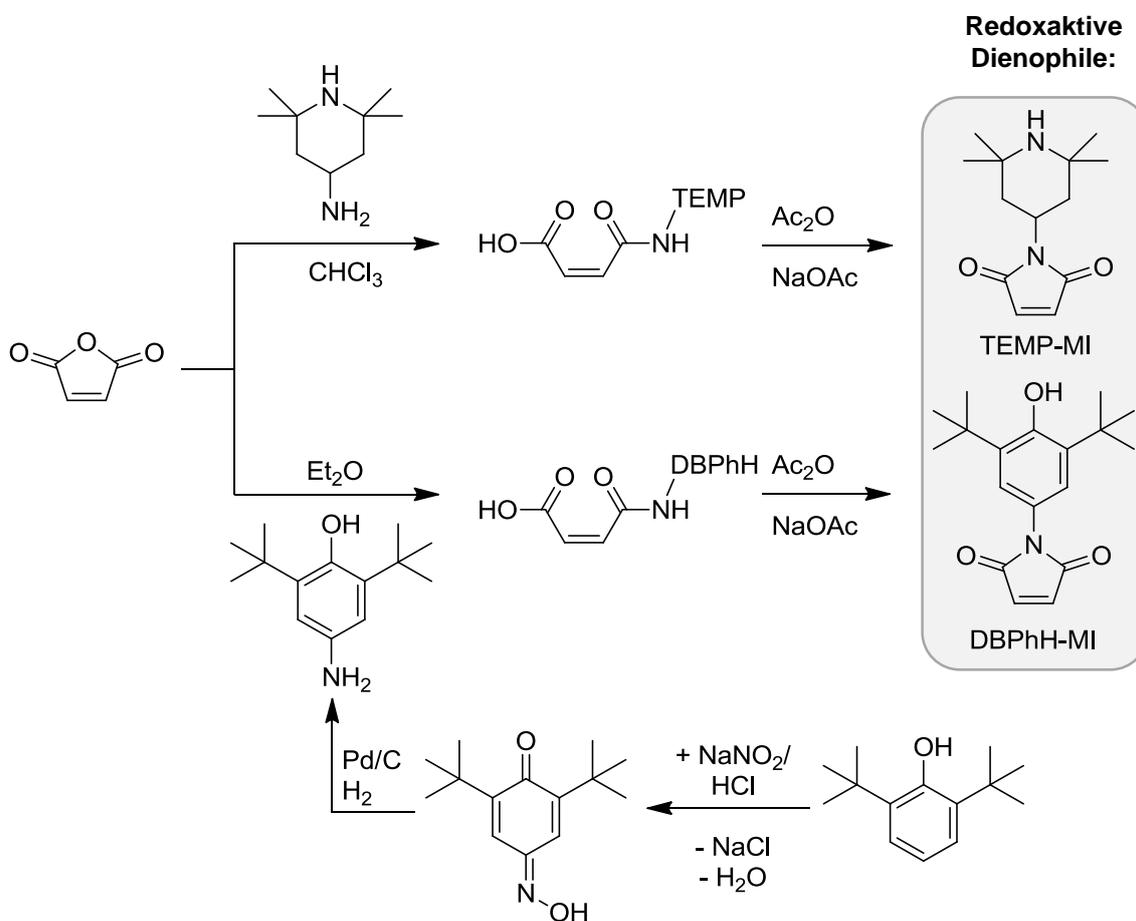
**Abbildung 74:** a) Schema der DA-Reaktion, b) Über Stickstoffgehalt der EA berechneter MI Anteil und c) Vergleich der Raman-Spektren von DG vor und nach der Reaktion mit MI.

Da in den EA-Messungen der nicht erhitzten Probe kein Stickstoff nachgewiesen werden konnte, entspricht der gefundene Stickstoff in der Probe angebundenem Maleinimid. Die

Anbindung konnte durch einen Vergleich der Raman-Spektren bestätigt werden. Vor allem die Steigerung der G'-Bande bei  $2720\text{ cm}^{-1}$  weist einen Anstieg der  $\text{sp}^3$ -Zentren nach, die bei der DA-Reaktion gebildet werden. Die in der Literatur beschriebene Diels-Alder-Reaktion von Graphen mit dem Dienophil Maleinsäureanhydrid<sup>[163]</sup> konnte so mit dem leichter funktionalisierbaren Maleinimid reproduziert werden.

### 6.2.3 Darstellung redoxaktiver Maleinimid-Derivate

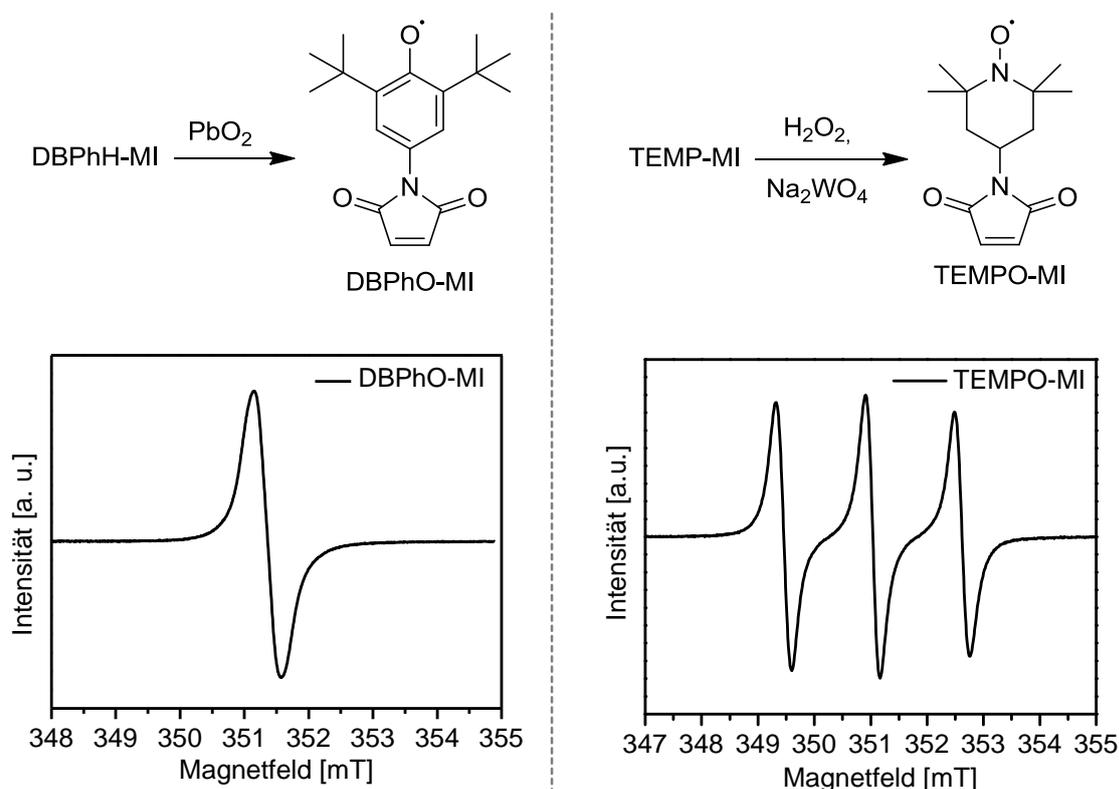
Die für den Einsatz in organischen Batterien nötigen redoxaktiven Gruppen wurden für die Cycloaddition mit Graphen an das Dienophil Maleinimid gebunden. Hierbei wurde für die Verwendung in Kathoden eine TEMPO-Funktionalität eingebracht, da diese ein reversibles Redoxpotential bei ca.  $0,6\text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )<sup>[37]</sup> besitzt (Schema 19). Als potentielles Material für Anoden wurde das Maleinimid hierzu mit einem sterisch geschützten Phenoxy-Radikal versehen, bei welchem ein negatives Potential bei ca.  $-0,6\text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )<sup>[36]</sup> erwartet wurde. Die verwendeten Syntheserouten sind in Schema 19 gezeigt.



**Schema 19:** Darstellungsrouten der redoxaktiven Dienophile TEMP-MI und DBPhH-MI.

Beide Synthesen verliefen ausgehend von Maleinsäureanhydrid, das mit den jeweiligen Aminen zur Reaktion gebracht wurde.<sup>[174]</sup> Die Umsetzungen erfolgten in Anwesenheit von Essigsäureanhydrid, wodurch der Ringschluss herbeigeführt wurde. Beide Zielmoleküle konnten über <sup>1</sup>H-NMR-Messungen nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 36, S. 52 und Abbildung 48, S. 67).

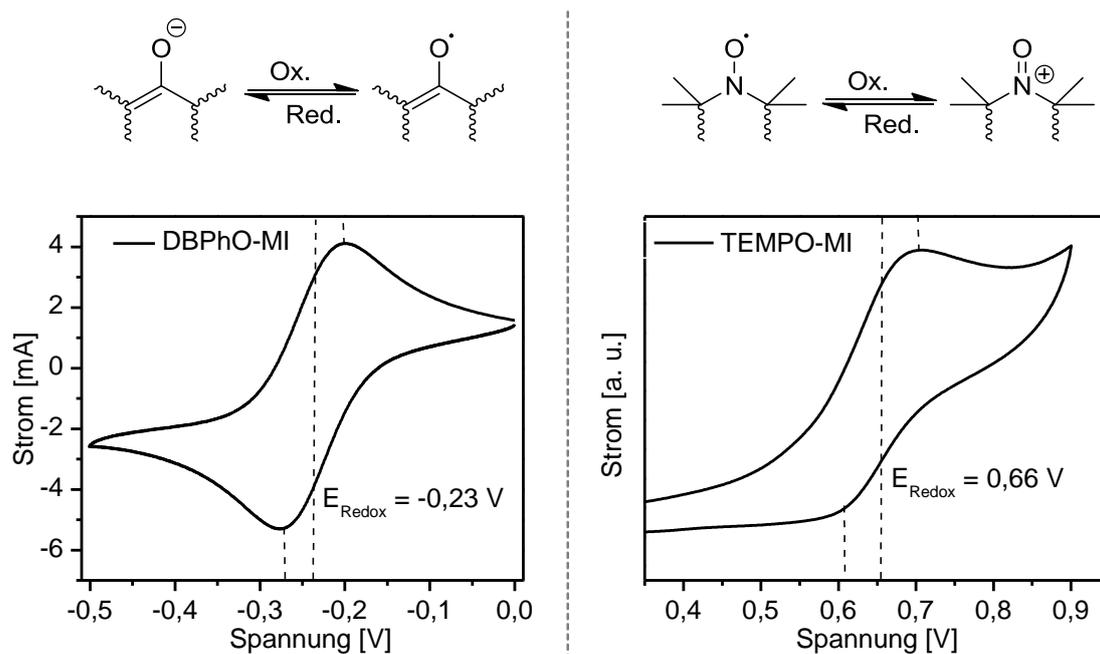
Durch Oxidation der beiden Moleküle konnte die für Anoden, bzw. Kathoden notwendige radikalische Spezies erhalten werden. TEMP-MI wurde dazu mit einem Gemisch aus H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> umgesetzt. DBPhH-MI wurde mit PbO<sub>2</sub> oxidiert. Das Vorliegen der radikalischen Spezies konnte wie in Abbildung 75 gezeigt, durch ESR-Messungen bestätigt werden.



**Abbildung 75:** Schema der Oxidation und Ergebnisse der ESR-Messungen der Redoxaktiven Radikale.

Das häufigste Isotop von Kohlenstoff <sup>12</sup>C besitzt eine Kernspin von  $I = 0$  wodurch sich im ESR-Spektrum von DBPhO-MI ein Singulett ergibt. Hingegen besitzt Stickstoff einen Kernspin von  $I = 1$ , sodass das TEMPO-Radikal mit diesem koppeln kann und das Signal durch die Hyperfeinkopplung in drei Linien aufspaltet.

Die für elektrochemische Anwendungen nötige Reversibilität der Redoxprozesse wurde anhand von elektrochemischen Messungen untersucht (Abbildung 76).



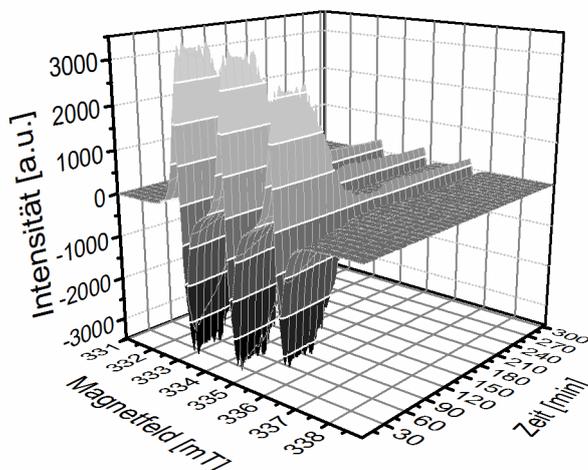
**Abbildung 76:** Schema und Cyclovoltammogramme der Redoxreaktion der Radikale.

Das Redoxpotential von DBPhO-MI wurde auf  $-0,23\text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) und damit höher als das zu vergleichszwecken genutzter Phenole bestimmt.<sup>[36]</sup> Dieser Sachverhalt lässt sich durch den Maleinimid-Substituenten in *para*-Position erklären, der einen positiven mesomeren Effekt hat. Die Messungen von TEMPO-MI ergaben hingegen das erwartete Redoxpotential im kathodischen Bereich bei  $0,66\text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl). Das Radikal befindet sich hier nicht in einer konjugierten Struktur, sodass der MI Rest keinen Einfluss auf die Lage der Redoxprozesse hat. Sowohl bei DBPhO-MI als auch bei TEMPO-MI wurden Oxidation und Reduktion etwa gleich hohe Ströme gemessen. Dadurch konnte die Reversibilität der Redoxprozesses und somit die Eignung der Moleküle für organische Batterien nachgewiesen bestätigt werden.

#### 6.2.4 Diels-Alder-Reaktion von Graphen mit redoxaktiven Maleinsäureimid-Derivaten

Für die Funktionalisierung von Graphen mit den redoxaktiven Dienophilen per konsertierter Cycloaddition waren i. A. zwei Reaktionsrouten denkbar. Entweder erfolgt zuerst die Oxidation der Moleküle zur radikalischen Spezies mit anschließender Diels-Alder-Reaktion oder die Maleinimid-Derivate werden zunächst angebunden und erst dann oxidiert. Durch zeitlich aufgelöste ESR-Messungen der Reaktion von radikalischem

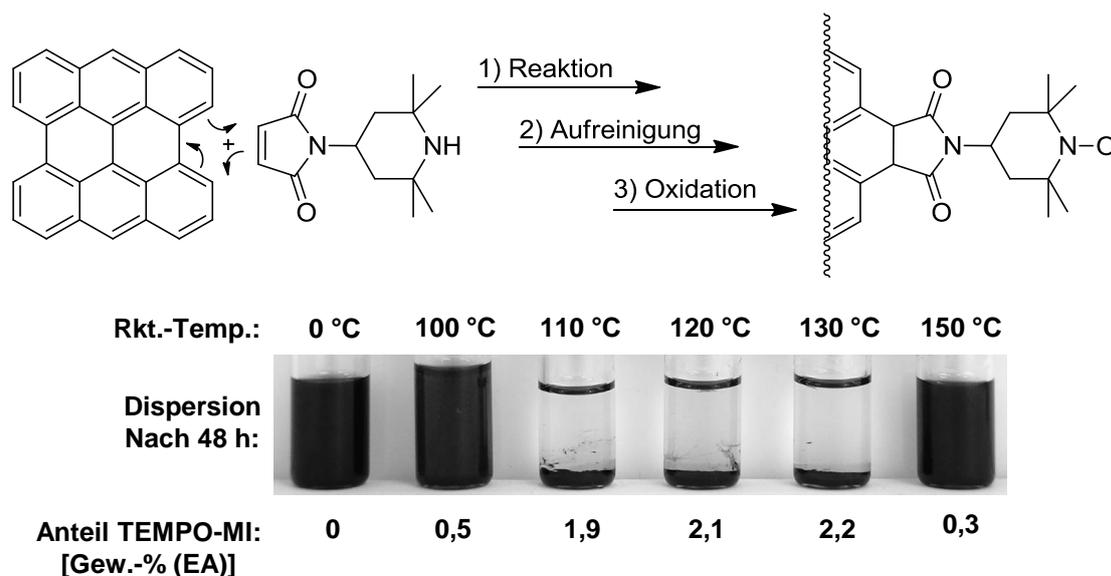
TEMPO-MI mit DG bei einer Temperatur von 130 °C konnte die erste Route jedoch ausgeschlossen werden, was anhand Abbildung 77 veranschaulicht wird.



**Abbildung 77:** Zeitlich aufgelöstes Spektrum von ESR Messungen der Reaktion von TEMPO-MI mit DG bei 130 °C.

Im zeitlichen Verlauf ist ersichtlich, dass die Radikalkonzentration bei erhöhter Temperatur bereits nach kurzer Zeit (ca. 90 min) abnimmt. Aus diesem Grund erfolgte die Oxidation für weitere Versuche erst nach erfolgter Diels-Alder-Umsetzung.

*SARKAR et al.* beschreibt eine starke Temperaturabhängigkeit der Cycloaddition von Dienophilen mit Graphen.<sup>[163]</sup> Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsbedingungen bei der eine maximale Anbindung der redoxaktiven Dienophile stattfindet, wurde die DA-Reaktion von DG mit TEMPO-MI wurde bei Temperaturen zwischen 100 und 150 °C durchgeführt. Die hierbei beobachteten Unterschiede der Dispersionsstabilitäten sind in Abbildung 78 dargestellt.



**Abbildung 78:** Oben) Schema der Anbindung und Oxidation von TEMPO-MI und unten) Dispersionsstabilitäten und aus EA-Messungen über den Stickstoffgehalt berechnete TEMPO-MI-Anteile der Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei Betrachtung der Dispersionsstabilitäten nach erfolgter Reaktion ist zwischen den Proben ein großer Unterschied hinsichtlich der Dispersionsstabilitäten erkennbar. Die Proben bei 100 und 150 °C weisen ein ähnliches Verhalten wie die Blindprobe bei 0 °C auf. Hingegen setzen sich die Proben bei 110–130 °C sehr schnell ab. Dies ist wahrscheinlich auf eine verstärkte Agglomeration der Partikel zurückzuführen, die durch Wasserstoffbrücken-Bindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den TEMPO-MI-Gruppen verursacht wird. Die Anbindung konnte zusätzlich durch einen starken Anstieg des Stickstoff-Anteils in der EA bestätigt werden.

110 °C konnte so als minimale Temperatur bestimmt werden, bei der eine nachweisliche Reaktion eintritt. Hingegen scheint im Einklang mit der Literatur<sup>[163]</sup> ab 150 °C die Retro-Diels-Alder-Reaktion zu überwiegen, sodass sich zuvor angebundenes TEMPO-MI wieder ablöst. Ausgehend vom dem Stickstoff-Gehalt wurde 130 °C als die optimale Reaktionstemperatur bestimmt, bei der maximale Anbindung stattfindet.

Neben Dispersionsversuchen und EA wurde die potentielle Anbindung von TEMPO-MI auch durch ESR-Untersuchungen überprüft. Hierbei zeigte sich infolge der Anbindung der N-Oxy-Radikale eine starke Anisotropie des ESR-Signals, welches im Falle von nicht kovalent gebundenem TEMPO-MI symmetrisch auftritt (vgl. Abbildung 79).

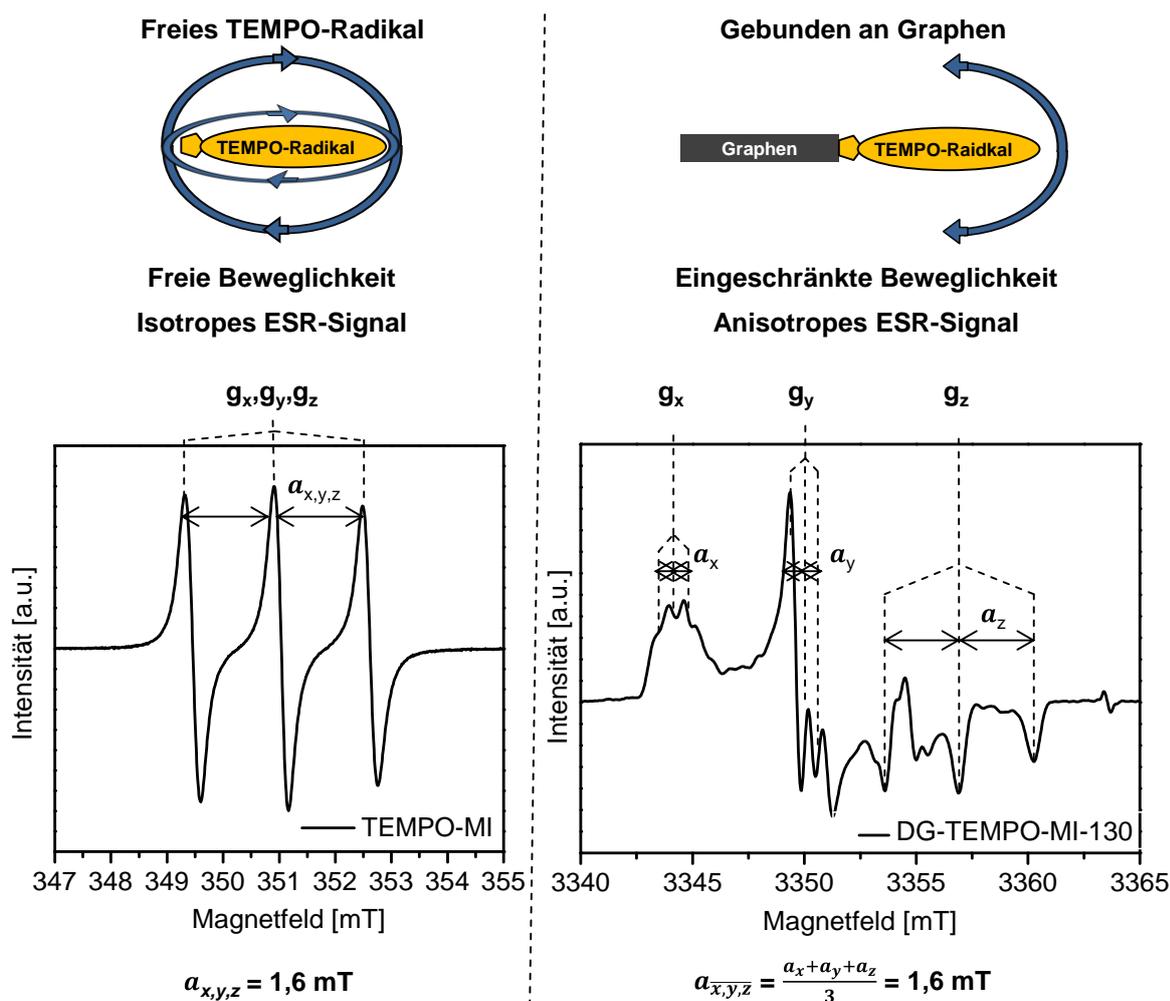
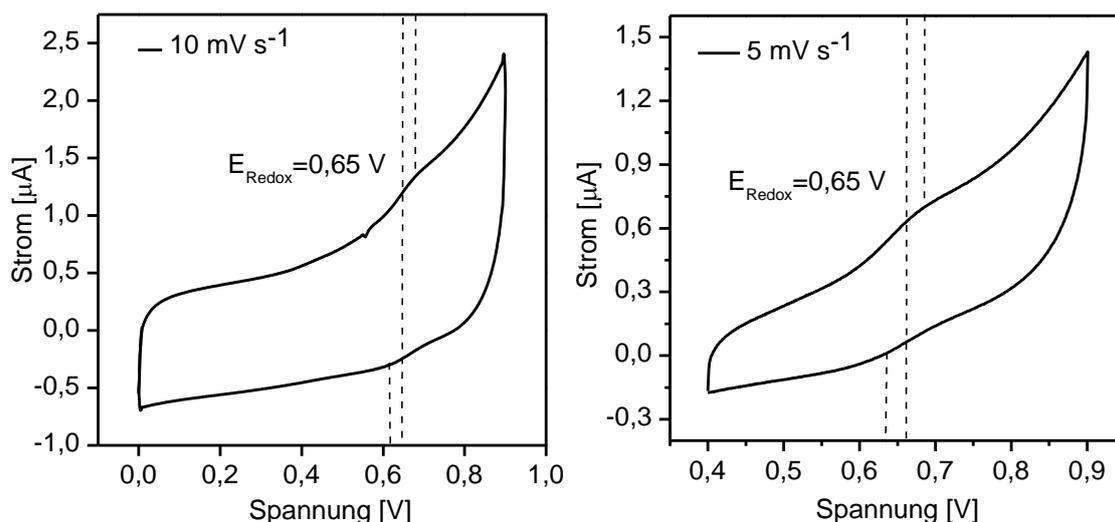


Abbildung 79: ESR-Aufnahmen von freiem und gebundenem TEMPO-MI.

Durch die eingeschränkte Beweglichkeit der angebotenen TEMPO-MI-Gruppen fallen die  $g$ -Werte nicht mehr zusammen und spalten zudem mit unterschiedlichen Hyperfeinkopplungskonstanten ( $a$ ) auf. Das Mittel der anisotropen Konstanten  $a_{\overline{x,y,z}}$  stimmt jedoch genau mit dem Wert von freiem TEMPO-MI überein (1,6 mT), sodass das Vorliegen von angebotenen TEMPO-Gruppen nachgewiesen werden konnte.

Da bei den Versuchen mit 0 °C und 150 °C kein ESR-Signal detektiert werden konnte, kann zudem ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Reaktionen lediglich um Komplexverbindungen oder Interkalate von TEMPO-MI zwischen den Graphenschichten handelt.

Nach erfolgreicher Synthese der redoxaktiven Dienophilen und dem Nachweis einer kovalenten Anbindung dieser an Graphen, wurde abschließend das Redoxverhalten der Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie untersucht (Abbildung 80).



**Abbildung 80:** CV Messungen eines DG-TEMPO-MI-Films auf einer GC-Elektrode in MeCN mit 0,1 M TBAFB.

Trotz der vergleichsweise hohen kapazitiven Ströme, konnte die Oxidation und Reduktion bei einem Potential von  $E_{\text{Redox}} = 0,65 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) detektiert werden. Dies entspricht dem erwarteten Potential für die Redoxreaktion des TEMPO-Radikals.<sup>[37]</sup> Die Funktionalisierung von Graphen mit dem redoxaktiven Dienophil TEMPO-MI konnte so eindeutig nachgewiesen werden.

DBPhH-MI wurde ebenfalls bei der zuvor bestimmten, optimalen Temperatur von 130 °C an DG gebunden. Über EA-Messungen konnte der Anteil an DBPhH-MI zu 2,0 Gew.-% bestimmt werden. Jedoch gelang es nicht, das angebundene Phenol mit den Oxidationsmitteln  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Na}_2\text{WO}_4$ , MCPBA oder Blei(IV)oxid in die radikalische Spezies zu überführen und für elektrochemische Anwendungen zu aktivieren. Aufgrund des zeitlichen Rahmens der Arbeit und des großen Interesses an der Verbindung DG-TEMPO-MI, wurde darauf verzichtet, die Oxidation von DG-DBPhH-MI weiter zu untersuchen. Für fortführende Forschungsarbeiten sollten hier jedoch weitere lösliche und ausreichend starke Oxidationsmittel getestet werden.

Zusammenfassend konnten zunächst zwei neue redoxaktive Dienophile (TEMPO-MI und DBPhO-MI) synthetisiert werden. Mittels Diels-Alder-Reaktion wurden diese anschließend kovalent an Graphen gebunden, um dieses gezielt für den Einsatz in organischen Batterien zu funktionalisieren. Zusätzlich konnte die ESR als Methode genutzt werden, um eine Anbindung der Moleküle an Graphen sicher nachzuweisen, was in der Literatur bislang überwiegend durch Raman-Spektroskopie gestützt wird.<sup>[143,163,167]</sup>

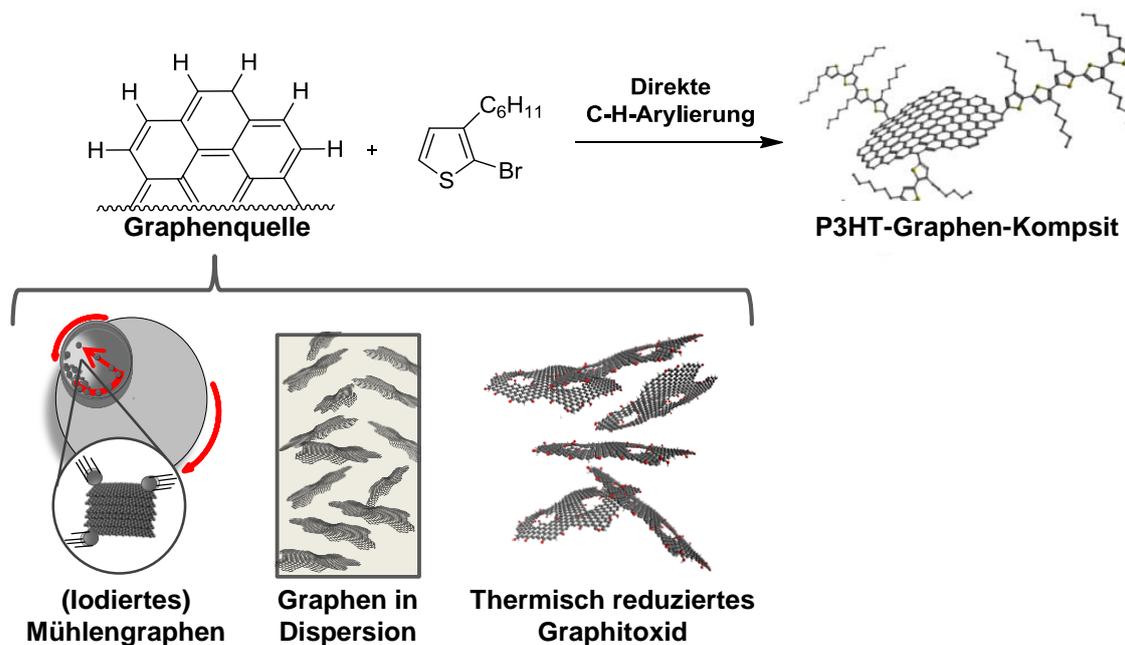
Das wichtigste nächste Forschungsziel sollte die Steigerung der Menge an angebondenen Dienophilen darstellen. Da die Diels-Alder-Reaktion vorwiegend an den Kanten der Graphenflocken stattfindet, sollte die Flockengröße verringert werden, um das Aspektverhältnis der Flocken zu steigern. Durch sukzessive Zentrifugation von DG könnte eine Auftrennung in unterschiedliche Flockengröße erfolgen.<sup>[105]</sup>

Weiterhin wäre es von Interesse die Cycloaddition auf weitere Systeme zu übertragen. Auch die im dritten Teil dieser Arbeit bearbeitete Funktionalisierung mit konjugierten Polymeren könnte durch mit Dienophil funktionalisierten P3HTs gelingen und zu neuen Materialien für Doppelschichtkondensatoren führen.

### 6.3 *In-situ* Anbindung von P3HT an Graphen

Die Verbindung des konjugierten Polymers P3HT mit unterschiedlichen Kohlenstoffmaterialien, wie z. B. CB oder CNTs, ist ein wichtiger Aspekt im Bereich von organischen Solarzellen und Doppelschichtkondensatoren.<sup>[78]</sup> Hierbei konnte durch die kovalente Anbindung an CNTs oder Fullerene bereits eine Steigerung der optoelektronischen Eigenschaften erzielt werden.<sup>[52,60,78,82,84]</sup> Bisher ist für die Anbindung jedoch zunächst eine Funktionalisierung von P3HT und des Kohlenstoffmaterials mit Linker-Gruppen nötig.<sup>[78]</sup> Im abschließenden Teil dieser Arbeit sollte deshalb die Möglichkeit untersucht werden P3HT *in-situ* an Graphene zu binden.

Die Polymerisation sollte hierbei mittels direkter C-H-Arylierung (DArP) erfolgen, da diese im Vergleich zu anderen Übergangsmetallkatalysierten Polymerisationen außer Halogeniden keine weiteren funktionellen Gruppen benötigt.<sup>[74,75]</sup> Hierdurch würde die Funktionalisierung von Graphen weiter vereinfacht. Um das Potential dieser neuen Methode abzuschätzen, wurde die Anbindung an verschiedenen Kohlenstoffmaterialien untersucht, die sich hinsichtlich ihrer Morphologie und funktionellen Gruppen unterscheiden (Abbildung 81).



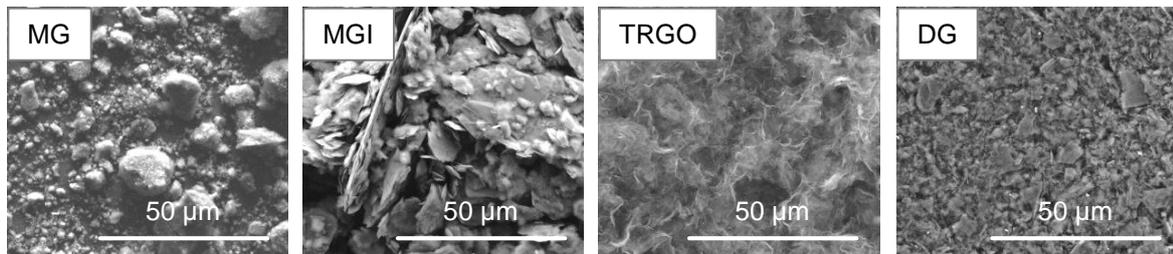
**Abbildung 81:** Schema der Polymerisation von 2-Br-3-HT in Gegenwart unterschiedlicher Graphenmaterialien.

### 6.3.1 Darstellung der Graphenmaterialien

Für die Darstellung des Mühlengraphens (MG) wurde Graphit für 48 h in einer Kammer unter Argonatmosphäre (13 Bar) vermahlen. Bei der direkten C-H-Arylierung steigt die Reaktivität in der Reihe  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ .<sup>[73]</sup> Da das Monomer 2-Brom-3-Hexylthiophen selbst eine Bromidfunktion besitzt, war es von Interesse das Mühlengraphen zusätzlich mit Iod zu funktionalisieren und so die Wahrscheinlichkeit einer Anbindung zu erhöhen. Hierfür wurde während des Mahlens Iod zugegeben, welches mit den reaktiven Bruchkanten reagierte und kovalent an das Mühlengraphen gebunden wurde (MGI). Über EA-Messungen konnte hier ein Graphit zu Iod Verhältnis von 3 zu 1 als die optimale Ausgangsmischung bestimmt werden, bei der alle reaktiven Gruppen mit Iod abgesättigt wurden. Der kovalente Charakter der Iod-Kohlenstoff-Bindung konnte zudem über den Vergleich von XPS Messungen mit niedermolekularen Iod-Kohlenstoff-Verbindungen der Literatur<sup>[148,149]</sup> nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 54, S. 75). Die vermahlene Graphite wiesen laterale Dimensionen bis zu 50  $\mu\text{m}$  (MG), bzw. 100  $\mu\text{m}$  (MGI) auf. Dabei bildete MG sphärische Partikel, MGI behielt jedoch eine größtenteils plättchenartige Struktur.

Auf die Darstellung von Graphen in Dispersion (DG) wurde bereits in Abschnitt 6.2.1 genauer eingegangen. Hier wurden unfunktionalisierte Graphenflocken mit Durchmessern

bis maximal 5  $\mu\text{m}$  erhalten. TRGO wurde wie in vorangegangenen Arbeiten<sup>[109,113]</sup> beschrieben, durch thermische Reduktion von GO bei 1000 °C erhalten (vgl. Abschnitt 5.2, S. 76). Die dabei entstandenen, vorwiegend mit Hydroxy-Gruppen funktionalisierten Flocken waren nicht größer als 10  $\mu\text{m}$ . In Abbildung 82 ist eine Übersicht der verwendeten Graphene gezeigt.

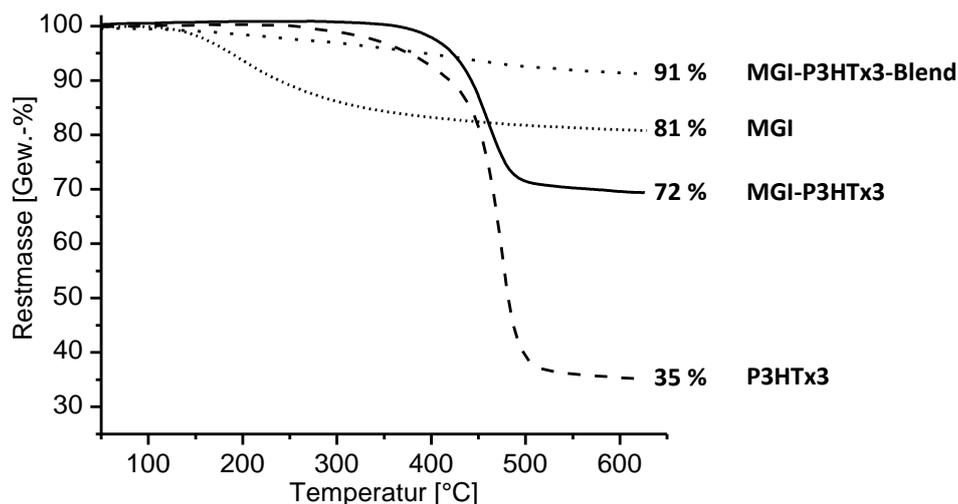


**Abbildung 82:** SEM-Aufnahmen der verwendeten Kohlenstoffmaterialien: (Iodierte) Mühlengraphene (MG, MGI), thermisch reduziertes Graphitoxid (TRGO) und Dispersions-Graphen (DG)

### 6.3.2 Polymerisation von P3HT in Gegenwart der Kohlenstoffmaterialien

Die Polymerisation von P3HT wurde anschließend durch direkte C-H-Arylierung in Anwesenheit der Graphene durchgeführt. Hierbei wurde die Monomerkonzentration variiert. Nach erfolgter Polymerisation wurden die Reaktionsgemische durch sukzessives Waschen mit THF und Zentrifugation in die funktionalisierten Graphene und freies, nicht angebundenes P3HT aufgetrennt.

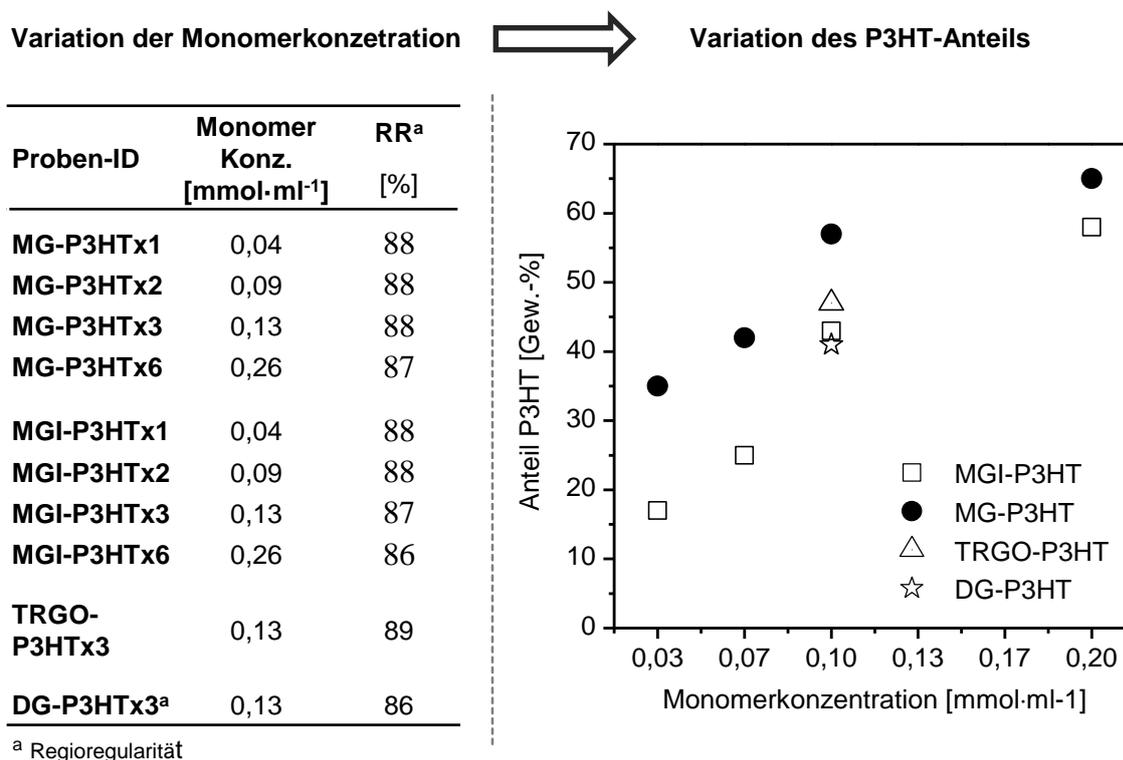
Ein Nachweis für die Anbindung von P3HT an die Graphene konnte durch eine Reihe an TGA-Messungen erbracht werden. Exemplarisch ist dies in (Abbildung 83) für eine Probe auf Basis von iodiertem Mühlengraphen (MGI) dargestellt.



**Abbildung 83:** Vergleich der TGA-Kurven des funktionalisierten Mühlengraphens MGI-P3HTx3 mit den reinen Proben MGI und P3HT und einem gewaschenen Blend aus beiden Komponenten. Hierbei stimmt der Onset der Verbindung MGI-P3HTx3 mit dem von freiem P3HTx3 überein. Hingegen zeigte ein Blend der beiden Komponenten, nach durchlaufen der Aufreinigung, keinen Gewichtsabfall bei der entsprechenden Temperatur. Hierdurch konnte sichergestellt werden, dass nicht angebondenes Polymer durch die Aufreinigung vollständig entfernt wird.

Durch Variation der Konzentration an Monomer war es möglich, den Anteil an gebundenem P3HT über den Schwefelgehalt der Probe, bestimmt durch EA, zu steuern. Die Menge an gebundenem Polymer ist in Abbildung 84 in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen.

## Steuerung der Menge an gebundenem P3HT:



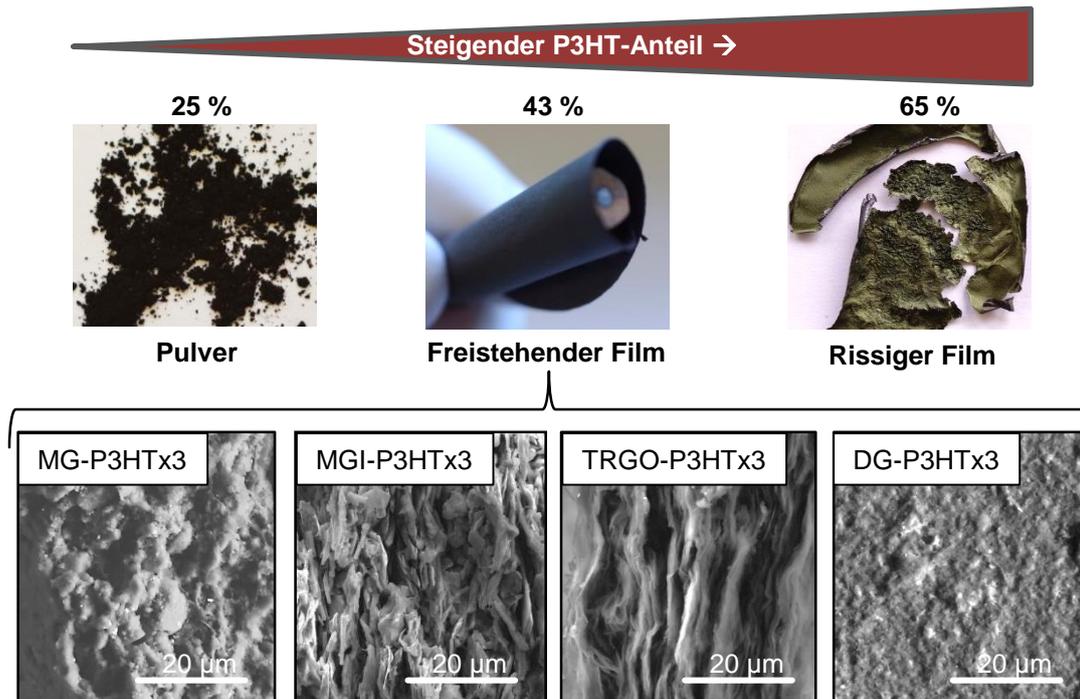
**Abbildung 84:** Links) Bei der Synthese variierte Monomerkonzentrationen und durch <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bestimmte Regioregularität von freiem P3HT. Rechts) Anteil an gebundenem P3HT in Abhängigkeit der Monomerkonzentration, bestimmt mittels EA über den Schwefelgehalt.

Mit steigender Monomerkonzentration wurde hier, unabhängig vom verwendeten Kohlenstoffmaterial, eine nahezu lineare Steigerung der Menge an gebundenem P3HT erzielt. Die Funktionalisierung des Mühlengraphens mit Iod hatte jedoch keinen positiven Einfluss auf den Absolutwert des Polymer-Anteils. Dies ist wahrscheinlich auf das im MGI verbliebene elementare Iod zurückzuführen, welches einer Funktionalisierung der Kohlenstoff-Iod-Gruppen entgegenwirkt.

Um zu untersuchen, inwiefern die Kohlenstoffzusätze die Polymerisation beeinflussen wurden die Ausbeuten, Molekulargewichte und die Regioregularität der freien Polymere mit denen von homopolymerisiertem P3HT verglichen (vgl. Abschnitt 5.5 S. 86). Hierbei führte der Zusatz von Graphen zwar zu einer Absenkung des Molekulargewichts, hatte jedoch weder große Auswirkung auf die Gesamtausbeute an gebundenem und freiem P3HT, noch auf die Regioregularität des Polymeres (Abbildung 84). Die Polymerisation wird somit nur schwach durch die Kohlenstoffmaterialien beeinflusst.

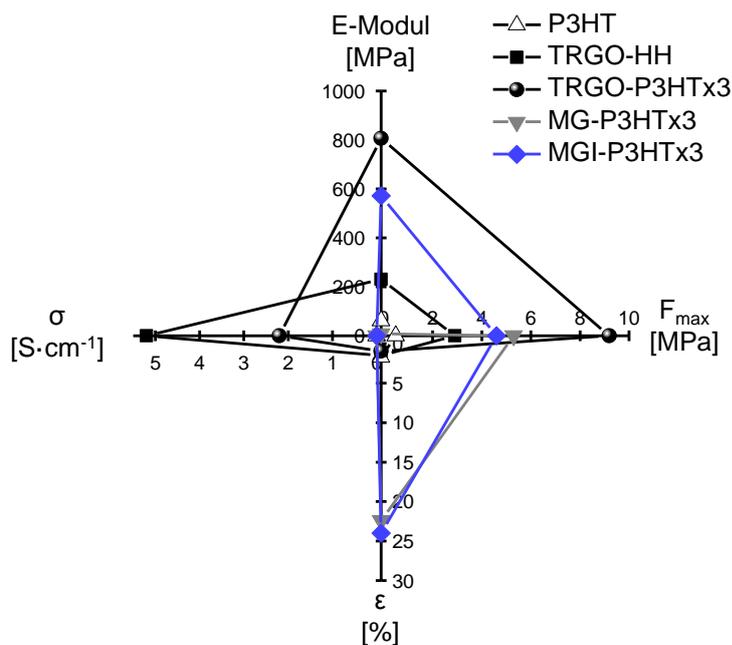
Abhängig von dem Anteil an P3HT wurden, wie in Abbildung 85 gezeigt, nach der Filtration pulverförmige Produkte oder freistehende Filme erhalten. Die Fähigkeit der

Filmbildung hängt dabei hauptsächlich von dem Anteil an P3HT und nicht von der verwendeten Kohlenstoffquelle ab (Abbildung 85). So war es möglich, auch normalerweise nicht zur Filmbildung befähigte Materialien wie Mühlengraphen oder unbehandeltes TRGO, ab einem P3HT-Anteil von etwa 40 Gew.-%, zu Filmen zu verarbeiten. Ein weiterer Anstieg der Menge an gebundenem Polymer (> 60 Gew.-%) führte beim Trocknen jedoch zur Ausbildung von Rissen.



**Abbildung 85:** Oben) Übersicht der Reaktionsprodukte in Abhängigkeit des P3HT-Anteils und unten) SEM-Aufnahmen der Film-Bruchkanten.

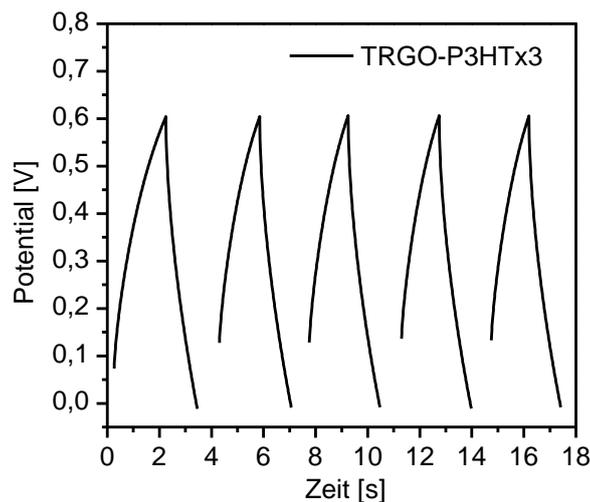
Die dargestellten Filme unterschieden sich in Abhängigkeit von dem Kohlenstoffzusatz stark in ihrer Morphologie. Dies hatte direkte Auswirkungen auf die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Filme (Abbildung 86). Zu Vergleichszwecken wurden Filme aus den reinen Komponenten P3HT und TRGO, welches zuvor mit einem Hochdruckhomogenisator behandelt wurde, hergestellt. Mittels Vier-Punkts-Messung wurde die Leitfähigkeit der Proben bestimmt. Zusätzlich wurden die Filme mittels Film-Klemme in Zug-Dehnungs-Versuchen mechanisch charakterisiert.



**Abbildung 86:** Vergleich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften der dargestellten Filme.

Gegenüber Filmen aus reinem P3HT, konnte durch den Zusatz der Graphene in allen Eigenschaften eine Steigerung erzielt werden. Durch die Schichtstruktur wies die Probe TRGO-P3HTx3 ein im Vergleich zu reinem P3HT und TRGO-HH stark erhöhte Werte für die Zugfestigkeit und den E-Modul auf. Der Zusatz der Mühlengraphene hatte hingegen eine große Steigerung der Bruchdehnung zur Folge. So bietet die Funktionalisierung *via* DArP die Möglichkeit die Anwendungsbedürfnisse durch Wahl der Ausgangsstoffe gezielt einzustellen.

Für elektrochemische Anwendungen waren vor allem Filme mit einer hohen Leitfähigkeit interessant. Durch Vier-Punkts-Messung konnte bei der Probe TRGO-P3HTx3 der höchste Wert von  $2,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bestimmt werden. Aus dieser Probe wurden daraufhin kreisförmige Probenkörper ausgestanzt, die als Elektrodenmaterial durch Lade- und Entlade-Versuche in einem *Coin-Cell*-Aufbau vermessen wurden (Abbildung 87).



**Abbildung 87:** Lade-, Entladekurven mit einer Scangeschwindigkeit von  $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  eines Kondensators aus TRGO-P3HTx3.

Der Kondensator besaß eine spezifische Kapazität von  $C_{\text{sp}} = 173 \text{ mF} \cdot \text{g}^{-1}$ . Damit liegt er noch unter vergleichbaren Literaturverbindungen aus P3HT und chemisch reduziertem GO ( $> 200 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>[82]</sup> Der Vorteil der in dieser Arbeit entwickelten Methode liegt jedoch in der einfachen Anbindung von P3HT an unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien. Im Vergleich zur Literatur<sup>[78]</sup> war es möglich, bei der Anbindung auf weitere funktionelle Gruppen oder zusätzliche Syntheseschritte zu verzichten. Die in der Literatur beschriebenen Synthesen sind zudem jeweils nur für ein bestimmtes Kohlenstoffmaterial erprobt. Durch die Variation der Ausgangsmaterialien konnte hier jedoch gezeigt werden, dass die Anbindung mittels DARp für ein breites Feld an Kohlenstoffen und nahezu unabhängig derer funktionellen Gruppen gelingt. Zusätzlich lässt sich die Menge an gebundenem Polymer durch Variation der Monomerkonzentration gezielt einstellen.

Ausblickend könnte die Reduktionstemperatur von TRGO für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren verringert werden. Dadurch wird die Dichte an funktionellen Gruppen erhöht, was einen positiven Effekt auf die spezifische Kapazität hat.<sup>[124]</sup> Zusätzlich könnten die Kohlenstoffmaterialien kombiniert werden, um so synergetische Effekte bei den Eigenschaften der Filme zu erzielen.

Weiterhin wäre eine Variation des konjugierten Polymers von Interesse. Durch Veränderung der Reste am Thiophengerüst könnte die Polarität erhöht und somit die Wechselwirkung mit dem Elektrolyt verbessert werden. Hierdurch könnte es möglich sein, eine Steigerung der spezifischen Kapazität zu erzielen.



## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Kommerzielle Chemikalien

<b>Substanz</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Hersteller</b>
1-Bromhexan	98 %	Sigma-Aldrich
2-(Tri-methylsilyl)-ethoxymethyl-chlorid	TG	Sigma-Aldrich
2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol	99 %	Sigma-Aldrich
3-Bromthiophen	97 %	Sigma-Aldrich
4-Amino-2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin	98 %	Sigma-Aldrich
Ac <sub>2</sub> O	ARG	VWR-Chemiclas
Aceton	ARG	VWR-Chemicals
AIBN	98 %	Sigma-Aldrich
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	ARG	VWR-Chemicals
CHCl <sub>3</sub>	ARG	Fischer-Chemicals
DMAc	min 98 %	Riedel-deHaen
EE	min 99,5 %	Roth
Essigsäure	ARG	VWR-Chemicals
Ethanol	ARG	VWR-Chemicals
Graphit (SAG)	n.a.	Sigma-Aldrich
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 % in H <sub>2</sub> O)	n.a.	Roth
Iod	99 %	Sigma-Aldrich
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ARG	VWR-Chemicals
KFL 99.5 Graphit	n.a.	AMG Mining AG
KMnO <sub>4</sub>	99 %	Grüssing
Konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ARG	VWR-Chemicals
Konz. HCl	ARG	VWR-Chemicals
Magnesium	ARG	VWR-Chemicals
Maleinimid	98 %	Sigma-Aldrich
Maleinsäureanhydrid	99 %	Sigma-Aldrich
Methacrylsäurechlorid	97 %	Sigma-Aldrich
MgSO <sub>4</sub>	ARG	VWR-Chemicals
NaCl	99,8 %	Sigma-Aldrich
NaH	95 %	Sigma-Aldrich
NaHCO <sub>3</sub>	ARG	VWR-Chemicals
NaNO <sub>2</sub>	ARG	VWR-Chemicals
NaNO <sub>3</sub>	n.a.	Merck
NaOAc	ARG	VWR-Chemicals
NaSO <sub>4</sub>	ARG	VWR-Chemicals
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	99 %	Sigma-Aldrich
NBS	99 %	Sigma-Aldrich

---

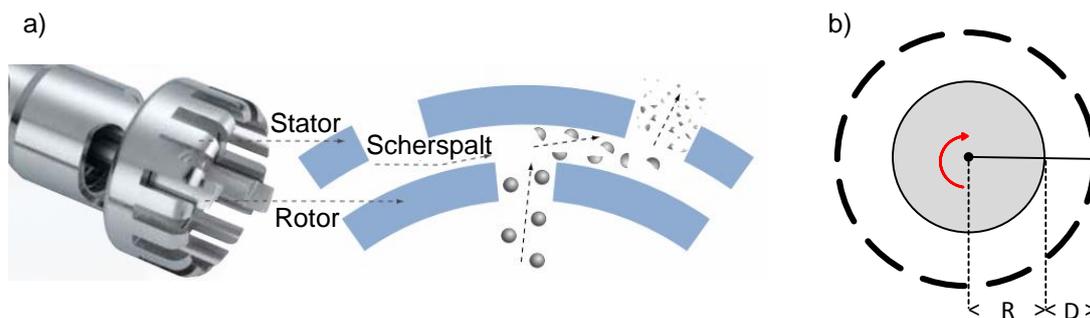
Ni(dppp)Cl <sub>2</sub>	98 %	Sigma-Aldrich
NMP	99,8 %	Roth
<i>N-tert</i> -butyl-hydroxylamin·Hydrochlorid	99 %	Sigma-Aldrich
<i>o</i> -Xylol	98 %	Sigma-Aldrich
PbO <sub>2</sub>	97 %	Sigma-Aldrich
Pd(OAc) <sub>2</sub>	98 %	Sigma-Aldrich
Pd/C (10 %)	n.a.	Sigma-Aldrich
PE 40-60 °C	ARG	VWR Chemicals
Pivalinsäure	98 %	Merck
Tetramethylamonium-tetrafluoroborat	99 %	Sigma-Aldrich
THF	ARG	VWR-Chemicals
Triethylamin	99 %	Acros

---

## 7.2 Präparativer Teil

### 7.2.1 Darstellung unterschiedlicher Graphen Dispersionen

Ausgehend von einer Arbeit von *COLEMAN et al.*<sup>[97,105]</sup> wurde Graphit mittels einem Ultraturrax der Firma *IKA* in verschiedenen Lösungsmitteln für unterschiedliche Zeiten im Eisbad geschert. Die Anfangskonzentration betrug  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Für eine erfolgreiche Exfolierung muss die Scherrate über  $10^4 \text{ s}^{-1}$  betragen. Um dies zu erreichen, wurde der Ultraturrax auf Stufe 4 betrieben was einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 16.000 Upm entspricht. Mit einem inneren Radius  $R$  von 1,8 cm ergibt sich ein Umfang  $U$  von 5,655 cm. Über die Formel  $\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh}$  kann mit einer Schlitzbreite  $D = dh$  von 0,5 cm auf eine Scherrate  $\dot{\gamma}$  von  $3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$  geschlossen werden (vgl. Abbildung 88).



**Abbildung 88:** a) Foto und Schema der Wirkungsweise des Ultraturrax, b) Schema für die Berechnung der Scherrate.

Die Dispersionen wurden nach erfolgter Scherung in 50 ml Zentrifugengläser überführt und für 1,5 h bei 200 g zentrifugiert, um größere Partikel zu entfernen. Anschließend wurden die oberen 30 ml jeder Dispersion entnommen und zu einem Masterbatch zusammengegeben. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

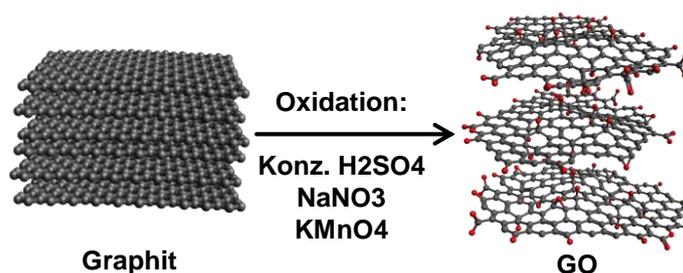
**Tabelle 15:** Scherung verschiedener Graphite in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Proben ID	Graphitquelle	Lösungsmittel	Zeit
KFL-EG	SGA	EG	30
SAG- <i>o</i> Xylol	SAG	<i>o</i> -Xylol	150
KFL- <i>o</i> Xylol	KFL	<i>o</i> -Xylol	150
SGA- <i>o</i> Xylol	SGA	<i>o</i> -Xylol	150
MLG- <i>o</i> Xylol	MLG	<i>o</i> -Xylol	150

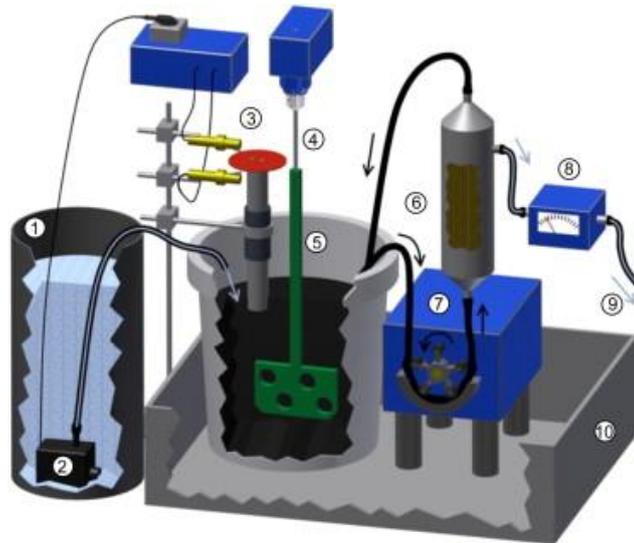
SAG-NMP	SAG	NMP	220
KFL-NMP	KFL	NMP	220
SGA-NMP	SGA	NMP	220
EXG-NMP	EXG	NMP	220

## 7.2.2 Darstellung von Thermisch reduziertem Graphitoxid (TRGO)

### Synthese von Graphitoxid

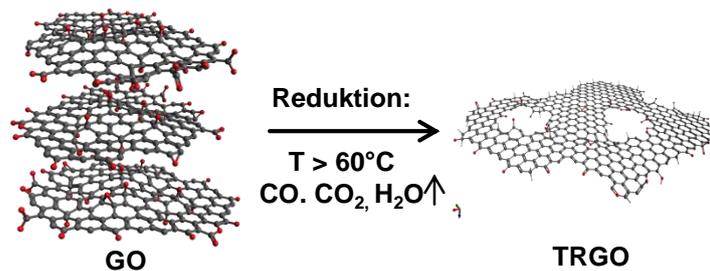


Das zur thermischen Reduktion benötigte GO wurde nach einer modifizierten Synthese von *HUMMERS* und *OFFEMANN* hergestellt.<sup>[113]</sup> Dazu wurde Graphit in Ansätzen bis 120 g mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2,8 L) und NaNO<sub>3</sub> (60,0 g) versetzt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde KMnO<sub>4</sub> (360 g) langsam bei 0 °C zugegeben. Nachdem die Temperatur wieder auf RT abgesunken war, wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser (6 L) gegeben und mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5% in H<sub>2</sub>O, 0,4 L) versetzt. Das Gemisch wurde anschließend 3 mal abfiltriert und dazwischen jeweils in frischem dest. H<sub>2</sub>O redispergiert. Danach wurde der Rückstand in 15 L H<sub>2</sub>O aufgenommen und wie in einer Publikation von *MÜLHAUPT et al.*<sup>[113]</sup> über 3 Tage in einem Kreislauf mit einem Querstromfilter und frischer dest. H<sub>2</sub>O-Zufuhr aufgereinigt, bis sich die Leitfähigkeit des abgetrennten Wassers unter 60 mS·cm<sup>-1</sup> befand (vgl. Abbildung 89). Anschließend wurde das Produkt 7 Tage bei 40 °C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Anschließend wurden die Stücke in einer Kryo-Mühle (Cryo Mill, *Retsch*) gemahlen, erneut 2 Tage bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet und per Elementaranalyse untersucht.



**Abbildung 89:** Schema der Aufreinigung von GO. 1) Wasser Reservoir, 2) Wasser-Pumpe, 3) Füllstand-Kontrolle, 4) Rührer, 5) GO-Suspension, 6) Querstromfilter, 7) Peristaltik-Pumpe, 8) Leitfähigkeitsmessung, 9) Wasserabfluss, 10) Verkapselung.

### Synthese von TRGO



Das erhaltene GO wurde anschließend in einem Rohrofen (RSR 120/750/11, *Naberthern*) unter  $\text{N}_2$ -Strom bei  $1000^{\circ}\text{C}$  thermisch reduziert. Dabei trieben die entstehenden Gase ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) die Schichten auseinander, sodass schwarzes TRGO1000 mit einer stark verringerten Schüttdichte entstand, welches per BET und EA Messungen charakterisiert wurde.

BET:  $752 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

EA: C: 90,5 %, H: 0,7 %, S: 3,3 %

### 7.2.3 Darstellung unterschiedlicher Mühlengraphene (MG)

Die Vermahlung von Graphit KFL 99,5 (*AMG Mining AG* (früher *Kropfmühl AG*)) erfolgte in einer Planetenkugelmühle PM 100 (*Retsch*, Haan) bei 250 Upm. Dazu wurde eine

Keramik Mahlkammer ( $\text{Y}_{0,05}\text{Zr}_{0,95}\text{O}_2$ ,  $V = 1150 \text{ cm}^3$ , *Retsch*, Haan) mit selbstangefertigtem Deckel mit Gasanschlüssen verwendet. Zum Mahlen wurden 100 Keramikkugeln ( $\varnothing = 10 \text{ mm}$ ) zugegeben.

Das zu vermahlene Graphit wurde vor der Zugabe min. 48 h bei  $70 \text{ }^\circ\text{C}$  im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Mahlkammer wurde anschließend immer mit einer Gesamtmenge von 10 g an Graphit und eventuellem Iod Zusatz beladen, 30 min im Hochvakuum ( $10^{-2} \text{ bar}$ ) evakuiert und anschließend mit 13 bar Argon bestückt. Es wurde jeweils für insgesamt 48 h gemahlen. Die einzelnen Versuche sind in Tabelle 16 aufgelistet.

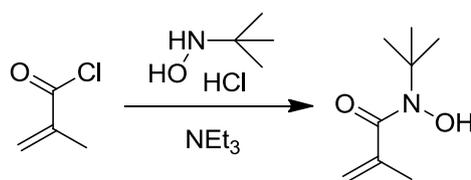
**Tabelle 16:** Vermahlung von Graphit in der Kugelmühle mit unterschiedlichen Anteilen an Iod.

Probe	Verhältnis [Graphit / Iod]	Mahldauer [h]
MG	9 / 0	48
MGI-9:1	9 / 1	48
MGI-3:1	3 / 1	48

Nach der Vermahlung wurde die Mahlkammer unter Argon-Atmosphäre in der Glovebox geöffnet und die erhaltenen Mühlengraphene bis zur weiteren Verwendung unter Argon gelagert.

Die iodierten Mühlengraphene wurden entweder direkt umgesetzt oder zuvor mehrmals mit einer Kombination aus Zentrifuge und frischem Aceton gewaschen, bis die überstehende Lösung klar und farblos und alles nicht gebundene Iod entfernt war.

#### 7.2.4 Synthese von *N*-tert-butyl-*N*-hydroxy-methacrylamid (TBHMA)



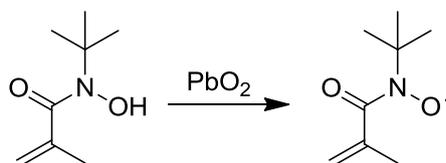
Ein Gemisch aus *N*-tert-butyl-hydroxylamin Hydrochlorid (1,00 g, 8,0 mmol) und Triethylamin (3,23 g, 32,0 mmol, 4 Äq.) wurden mit MeCN (20ml) versetzt und für 5 min unter Rückfluss gekocht. Methacrylsäurechlorid (0,83 g, 8,0 mmol, 1 Äq.) wurde in

MeCN (20ml) gelöst und langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei RT gerührt.

Anschließend wurde dest. H<sub>2</sub>O (20 ml) zugegeben und mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 40 ml) extrahiert. Die org. Phasen wurden mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde anschließend in *i*Hex : Aceton (7 : 1, v : v) umkristallisiert. Das Produkt wurde in Form von farblosen Nadeln mit einer Ausbeute von 76 % (979 mg) erhalten.

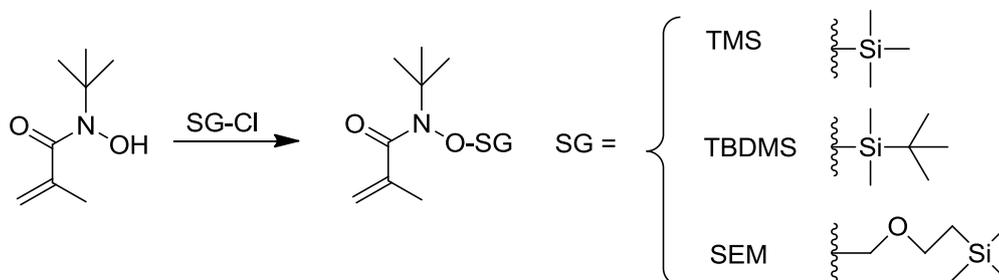
<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 1.94 (s, CH<sub>3</sub>, 3H), 5.09 (d, CH<sub>2</sub>, 1H) 5.12 (s, CH<sub>2</sub>, 1H), 7,99 (s, NOH, 1H) ppm.

### 7.2.5 Oxidation von N-tert-butyl-N-hydroxy-methacrylamid



Für elektrochemische Untersuchungen wurde TBHMA (20 mg, 0,07 mmol) in entgastem MeCN (6 ml) gelöst. Die Lösung wurde mit PbO<sub>2</sub> (156 mg, 0,7 mmol, 10 Äq.) versetzt und für eine Stunde gerührt. Der grünliche Überstand wurde durch einen Spritzenfilter (Porendurchmesser 0,2 µm) von restlichem PbO<sub>2</sub> befreit. Die Lösung wurde für cyclovoltammetrische Untersuchungen mit TEAFB 0,1 M als Elektrolyt versetzt.

### 7.2.6 Schützen von N-tert-Butyl-N-hydroxy-methacrylamid



NaH (58 mg, 2,4 mmol, 1 Äq.) wurden in THF (10 ml) dispergiert und 0 °C gekühlt. TBHMA (380 mg, 2,4 mmol) wurde in THF (10 ml) gelöst und bei 0 °C zur Dispersion getropft und 20 min gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von 2-(Tri-methylsilyl)-

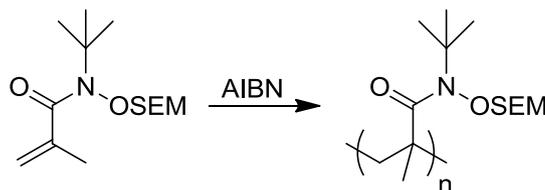
ethoxymethyl-chlorid (SEM) (404 mg, 2,4 mmol, 1 Äq.) in THF (3 ml) bei 0 °C zugetropft und das Reaktionsgemisch 1 h bei RT gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde mit dest. H<sub>2</sub>O (20 ml) versetzt. Die org. Phase wurde mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach entferne des Lösungsmittels unter vermindertem Druck, wurde das Produkt mit einer Ausbeute von 86 % (613 mg) als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 0.92 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 1.42 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 9H), 1.94 (dd, CH<sub>3</sub>, 3H), 3.67 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.79 (s, CH<sub>2</sub>, 2H), 5.09 (dq, CH<sub>2</sub>, 1H) 5.18 (dq, CH<sub>2</sub>, 1H) ppm.

Bei der Reaktion mit den Schutzgruppen TMS-Cl und TBDMS-Cl wurde genauso verfahren, allerdings konnte kein Umsatz festgestellt werden.

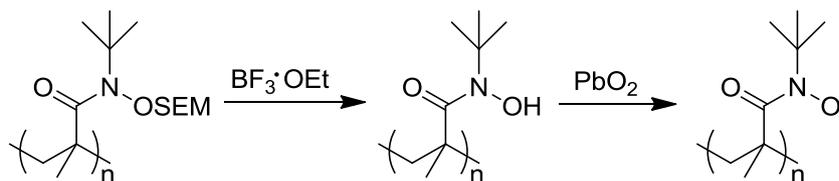
### 7.2.7 Polymerisation von TBHMA-SEM



TBHMA-SEM (201 mg, 0,7 mmol) wurde in Toluol (0,7 ml) gelöst und mit AIBN (2,9 mg, 0,017 mmol, 1/40 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 Tage bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Polymer in MeCN gefällt.

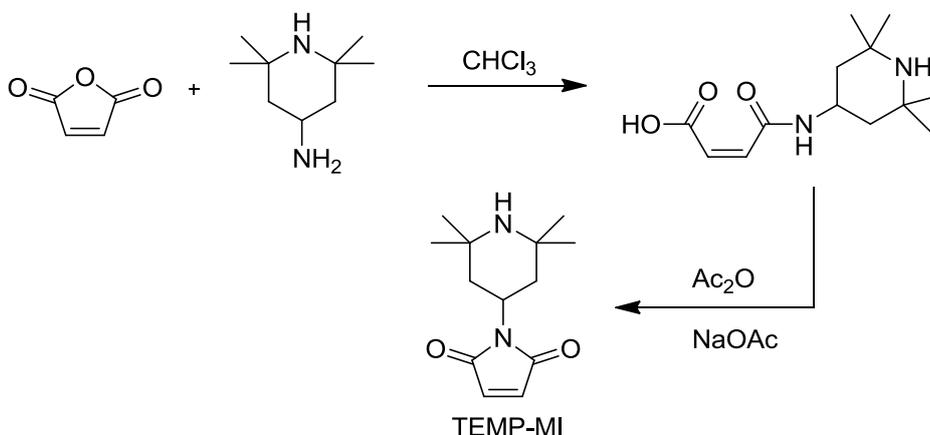
Proben-ID	M <sub>n</sub> [mol]	M <sub>w</sub> [mol]	PDI
Poly(TBOMA-SEM)	5,2·10 <sup>3</sup>	9,4·10 <sup>3</sup>	1,8

### 7.2.8 Entschützen und Oxidieren von P(TBOMA-SEM)



P(TBOMA-SEM) (20,0 mg) wurde in Toluol : THF (1 : 1, v : v, 3 ml) gelöst und bei 0°C mit  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$  (7,8 mg, 1 Äq.) versetzt und 40 min bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch von Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in MeCN (3 ml) aufgenommen, 10 min mit  $\text{N}_2$  entgast und mit  $\text{Pb(IV)O}_2$  (165 mg, 10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend durch Filtration von  $\text{PbO}_2$  befreit und elektrochemisch charakterisiert.

### 7.2.9 Synthese von N-(2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin)-Maleinimid (TEMP-MI)



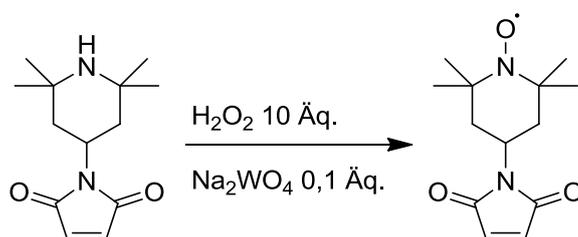
Maleinsäureanhydrid (0,10 Mol, 9,806 g) wurde in  $\text{CHCl}_3$  (500 ml) gelöst und tropfenweise mit 4-Amino-2,2',6,6'-Tetramethylpiperidin (1 Äq., 17,17 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend bei 0 °C gekühlt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und PE 40-60 °C gewaschen und mit einem Gemisch aus  $\text{Ac}_2\text{O}$  (300 mL) und  $\text{NaOAc}$  (0,5 Äq., 4,102 g) versetzt. Das Gemisch wurde anschließend für 2 h bei 100 °C gerührt. Die braune Lösung wurde auf Eiswasser gekippt und mit festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Das Produkt wurde mit  $\text{CHCl}_3$  (6 x 100 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg neutral

gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit dest. H<sub>2</sub>O und NaCl-Lsg (1 M) gewaschen, über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das LM im Vakuum entfernt.

Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 60 % (14,276 g, 6,0 mmol) als kaminroter Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.55 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.65 (dd, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.44 (dd, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.39 (tt, CH, 1H), 6.60 (s, HC=CH, 2H) ppm.

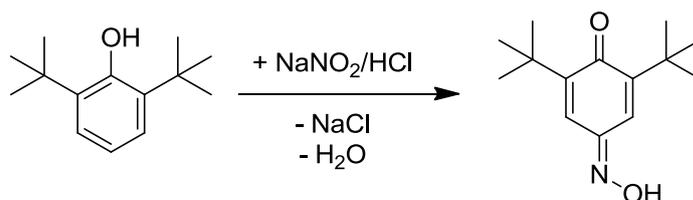
### 7.2.10 Oxidation von TEMP-MI



In einer typischen Reaktion wurde TEMP-MI (4,23 mmol, 1,00 g) in CHCl<sub>3</sub> o. EE o. NMP gelöst und erst mit NaWO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (0,1 Äq., 0,0101 g), dann bei 0 °C tropfenweise mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % in H<sub>2</sub>O, 10 Äq., 1 ml) versetzt. Die Lösung wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurden die Phasen separiert und die organische Phase über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das LM im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als rötlicher Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.55 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 1.65 (dd, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.44 (dd, CH<sub>2</sub>, 2H), 4.39 (tt, CH, 1H), 6.60 (s, HC=CH, 2H) ppm.

### 7.2.11 Synthese von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-(hydroxyimino)cyclohexa-2,5-dienon

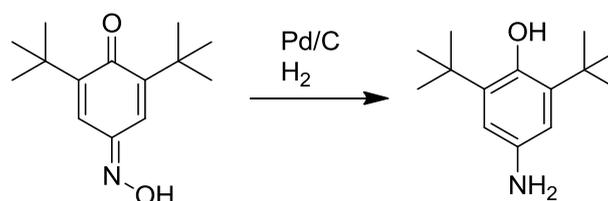


2,6-Di-*tert*-butylphenol (6,002 g, 29 mmol) wurde in EtOH (50 ml) gelöst und mit konz. HCl (4 ml) versetzt. Das Gemisch wurde auf -5 °C gekühlt und unter starkem Rühren mit

einer Lösung aus  $\text{NaNO}_2$  (2,2 g, 32 mmol, 1,1 Äq.) in  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) versetzt. Die Temperatur stieg dabei nicht über  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Anschließend wurde das Gemisch zunächst 30 min bei RT gerührt und anschließend auf Eiswasser gegossen. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und in Benzol umkristallisiert. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 86 % (6,8 g) als gelber Feststoff erhalten.

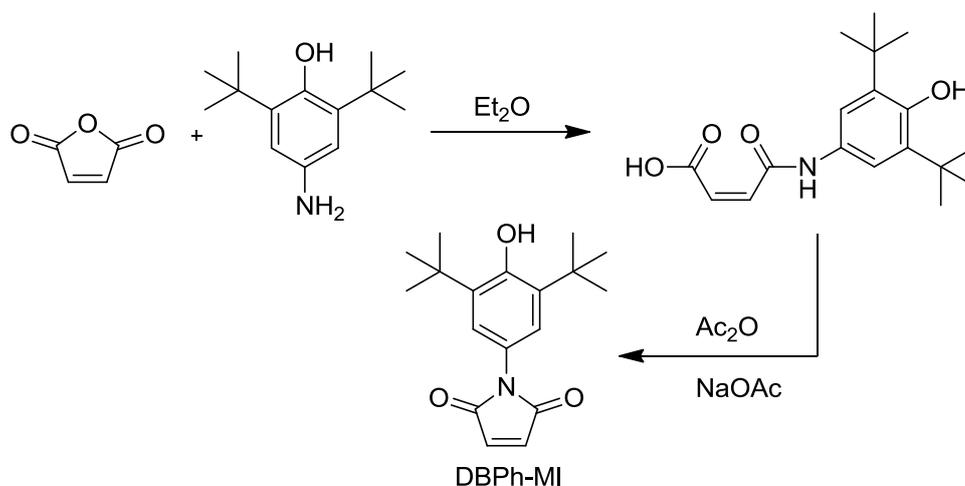
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz, Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 1.16$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 9H), 1.17 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 9H) 6,84 (d, Ar-H, 1H), 7,47 (d, Ar-H, 1H) ppm.

### 7.2.12 Synthese von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxy-anilin



EtOH (65 ml) wurden im Kolben vorgelegt und 10 min entgast. 2,6-Di-tert-butyl-4-(hydroxyimino)cyclohexa-2,5-dienon (2g, 8,5 mmol) wurden zugegeben und gelöst. Anschließend wurde Pd/C (85 mg, 0,1 Äq.) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht unter  $\text{H}_2$ -Atmosphäre gerührt. Anschließend wurde das Gemisch in einer Schlenkfritte unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre über Kieselgur filtriert, mit EtOH gewaschen und das Filtrat durch Destillation (150 mbar,  $55\text{ }^\circ\text{C}$ ) von LM befreit. Das Rohprodukt wurde in trockenem Petrolether  $40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert und erneut in der Schlenkfritte filtriert, mit PE  $40\text{-}60\text{ }^\circ\text{C}$  gewaschen und im Vakuum ( $10^{-1}$  mbar) getrocknet. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 67 % als gelbe Kristalle erhalten.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit wurde das Produkt ohne Charakterisierung weiter umgesetzt.

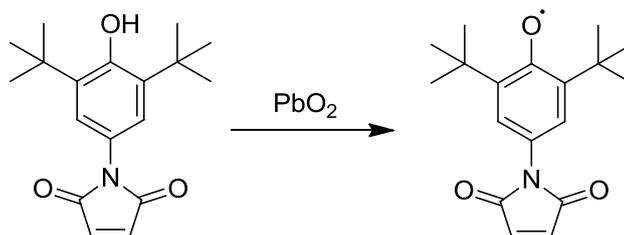
**7.2.13 Synthese von N-(2,6-Di-*tert*-butyl-phenoxy)-maleinimide (DBPhH-MI)**

Alle LM wurden vor Verwendung 10 min entgast. Maleinsäureanhydrid (0,56 g, 1 Äq.) wurde in  $\text{Et}_2\text{O}$  (13 ml) gelöst und tropfenweise mit 3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxy-anilin (1,28g, 5,8 mmol, gelöst in  $\text{Et}_2\text{O}/\text{THF}$  1/1, v/v, 8 ml) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt und anschließend bei 0 °C gekühlt. Der ausgefallene weiße Feststoff wurde abfiltriert, mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und PE 40-60 °C gewaschen und mit einem Gemisch aus  $\text{Ac}_2\text{O}$  (10 mL) und  $\text{NaOAc}$  (0,5 Äq., 4,102 g) versetzt. Das Gemisch wurde anschließend für 2 h bei 100 °C gerührt. Die braune Lösung wurde auf Eiswasser gekippt und mit festem  $\text{NaHCO}_3$  neutralisiert. Das Produkt wurde mit  $\text{CHCl}_3$  (6 x 50 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg neutral gewaschen. Anschließend wurde die Lösung mit dest.  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NaCl}$ -Lsg (1 M) gewaschen, über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das LM im Vakuum entfernt.

Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 53 % (0,9 g) als Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.45 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 5.33 (s, Ph-OH, 1H), 6.83 (s, CH, 2H), 7.03 (s, Ar-H, 2H) ppm.

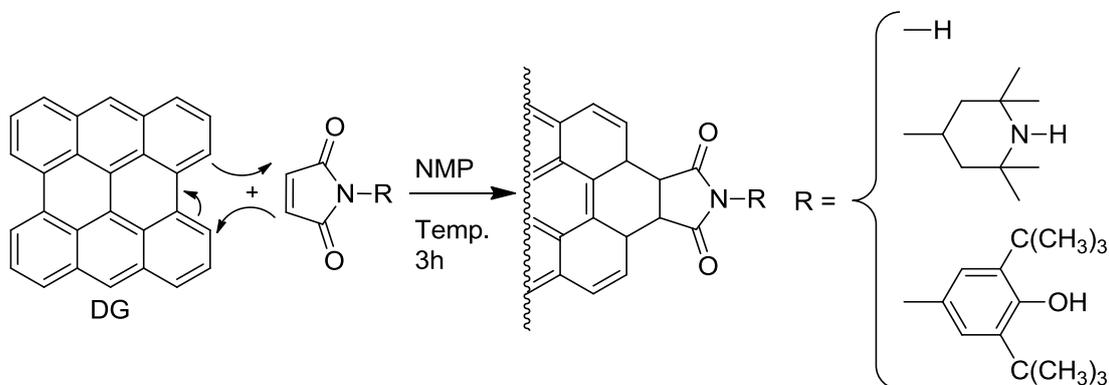
## 7.2.14 Oxidation von DBPhH-MI



DBPh-MI (50 mg, 0,17 mmol) wurden in MeCN (5 ml) gelöst und mit  $\text{PbO}_2$  (0,408 g, 1,7 mmol, 10 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei RT gerührt, abfiltriert und das grünliche Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 99 % (48 mg) erhalten.

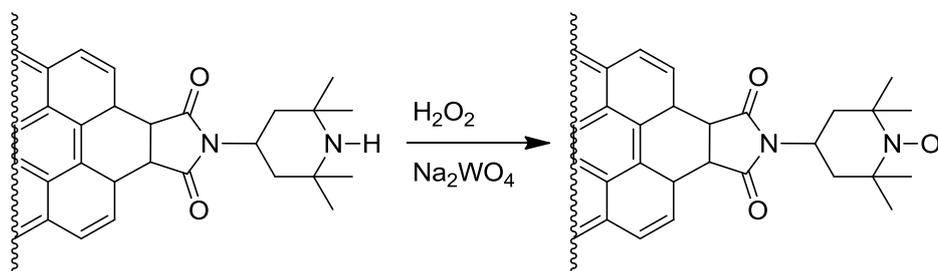
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.45$  (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 18H), 6.83 (s, CH, 2H), 7.03 (s, Ar-H, 2H) ppm.

## 7.2.15 Diels Alder Reaktionen an Graphit



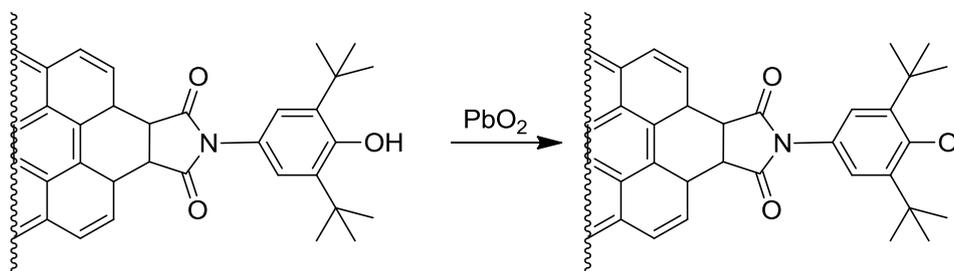
Für die DA-Reaktionen wurden Maleinimid, TEMPO-MI oder DBPh-MI zu Konzentrationen von 0,1 M in einer Dispersion aus Graphit in NMP (vgl. Abschnitt 7.2.1) gelöst. Die Gemische wurden anschließend je nach Versuch für 3 h bei RT oder erhöhten Temperaturen zwischen 110 – 150 °C gerührt. Zum Analysieren wurden die Reaktionsgemische nach dem Abkühlen über einen PTFE-Filter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) abfiltriert, mit Aceton und warmen Ethanol gewaschen und bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Für weitere Reaktionen wurden die Gemische ebenfalls wie oben gesäubert oder direkt weiter umgesetzt.

### 7.2.16 Oxidation von DG-TEMPO-MI

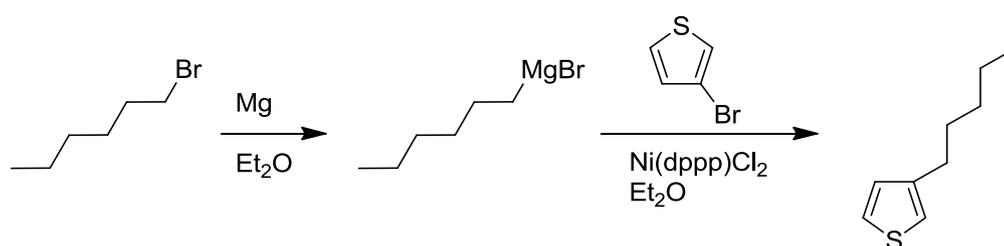


DG-TEMP-MI in NMP wurde bei 0 °C mit einem Gemisch aus  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 % in  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 Äq.) und  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,1 Äq.) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Dispersionen wurden 5 Mal durch Zentrifugation und Austausch des Überstandes durch frisches Aceton gewaschen und durch einen Teflonfilter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) abfiltriert.

### 7.2.17 Oxidation von DG-TBPhH-MI

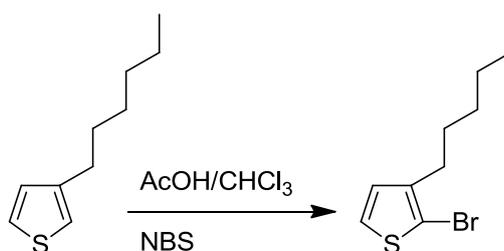


DG-DBPhH-MI in NMP wurde mit  $\text{PbO}_2$  (10 Äq.) versetzt und für 1 h bei RT gerührt. Die Dispersionen wurden 5 Mal durch Zentrifugation und Austausch des Überstandes durch frisches Aceton gewaschen und durch einen Teflonfilter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) abfiltriert.

7.2.18 Synthese von 3-Hexylthiophen<sup>[177]</sup>

Magnesiumspäne (4,92 g, 202,2 mmol, 1,1 Äq.) wurden in Et<sub>2</sub>O (100 ml) vorgelegt. 1-Bromhexan (28,44 ml, 33,42 g, 202 mmol, 1,1 Äq.) gelöst in Et<sub>2</sub>O (120 ml) wurden langsam zugetropft, sodass das Reaktionsgemisch leicht siedet. Anschließend wurde die Lösung für 2 h bei 60 °C (Heatgun) gerührt. Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (997,2 mg, 1,86 mmol, 1 mol-%) wurden mit Et<sub>2</sub>O (120 ml) und 3-Bromthiophen (17,22 ml, 30 g, 184,2 mmol) versetzt und auf 0 °C gekühlt. Die Grignard-Lösung wurde langsam bei 0 °C zugetropft und anschließen über Nacht bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit HCL (1,0 M, 300 ml) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (2 x 200 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das LM wurde bei Atmosphärendruck entfernt. Das Rohprodukt wurde fraktionierend destilliert. Das Produkt wurde bei 0,2 mbar und 65 °C als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 87 % (29,52 g) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.22-1,41 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 1.62 (m, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.62 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 6.90-6.96 (m, Thiophen-H, 2H), 7.23 (dd, Thiophen-H, 1H) ppm.

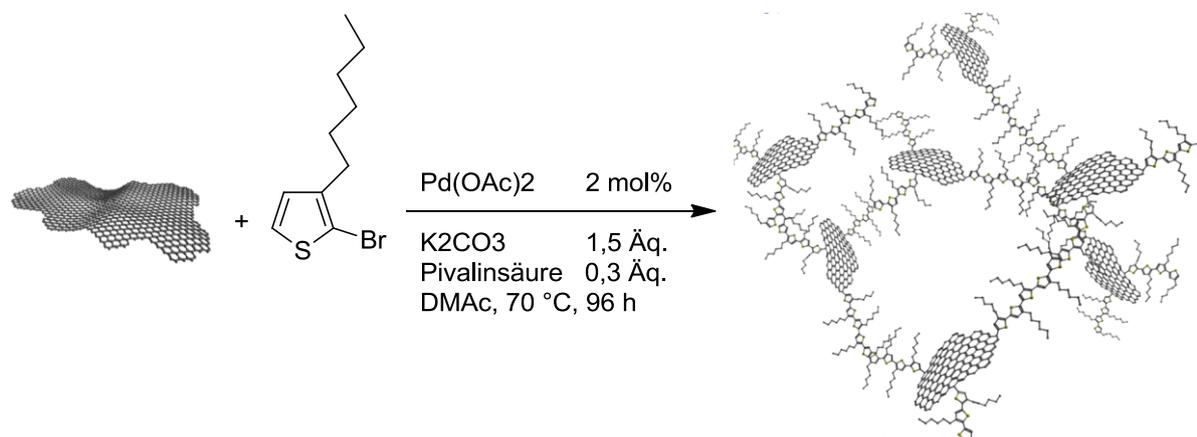
7.2.19 Synthese von 2-Brom-3-hexylthiophen<sup>[178]</sup>

3-Hexylthiophen (12,00 g, 71,39 mmol) wurde mit CHCl<sub>3</sub> / AcOH (1 :1, v ; v, 320 ml) versetzt und 10 min entgast. N-Bromsuccinimid (12,71 g, 1 Äq.) wurden zugegeben und

das Reaktionsgemisch unter Lichtausschluss über Nacht gerührt. Dest. H<sub>2</sub>O (160 ml) wurde zugegeben. Das Gemisch wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 x 100 ml) gewaschen. Die vereinten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg gewaschen, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das LM unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (*i*Hex). Das Produkt wurde als farblose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 84 % (14,76 g) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0,89 (t, CH<sub>3</sub>, 3H), 1.22-1,41 (m, CH<sub>2</sub>, 6H), 1.62 (m, CH<sub>2</sub>, 2H), 2.62 (t, CH<sub>2</sub>, 2H), 6.90-6.96 (m, Thiophen-H, 2H) ppm.

### 7.2.20 Synthese von mit P3HT funktionalisierten Graphene



Angelehnt an eine Arbeit von THOMPSON *et al.*,<sup>[75]</sup> in der die Polymerisation durch die direkte C-H-Arylierung von 2-Brom-3-hexyl-thiophen hin zu P3HT beschrieben wird, wurde die Polymerisation bei unterschiedlichen Konzentrationen mit und ohne den Zusatz einer Kohlenstoffquelle durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Reaktion in 9ml DMAc durchgeführt, welches 10 min mit trockenem N<sub>2</sub>-Strom entgast wurde. Alle Reaktionen wurden für 3 Tage bei 70 °C gerührt. Die verwendeten Konzentrationen und Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Anschließend wurden die Reaktionsgemische in Zentrifugengläser überführt und durch wiederholtes Zentrifugieren in THF mit jeweiligem Wechseln des Lösungsmittels und einer Behandlung im Ultraschallbad gewaschen bis die überstehende Lösung keine Färbung mehr aufwies. Im Anschluss wurden die Proben zunächst 1 h in Wasser, dann 1 h in THF gekocht, um Salz- und Katalysatorrückstände zu entfernen. Daraufhin wurden sie erneut per Zentrifugation von Rückständen befreit.

Die in THF dispergierten funktionalisierten Graphene wurden über PTFE-Filter mit einer Porengröße von 2  $\mu\text{m}$  abfiltriert und bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet. Anschließend ließen sich die Filme problemlos vom Filter lösen.

**Tabelle 17:** Reaktionsbedingungen für die Polymerisation von 2-Br-3-Ht in Gegenwart von Graphenen. Wenn nicht anders beschreiben, wurden die Reaktionen in DMAc bei 70 °C für 3 Tage durchgeführt.

Proben-ID	Probencode	Graphenzusatz (C)	Ansatzgröße	C Konz.	C absolut	2-Br-3-HT	2-Br-3-HT	Pd(OAc) <sub>2</sub>	PivOH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
			[ml]	[mg·ml <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol·ml <sup>-1</sup> ]	[mg]	[mmol·ml <sup>-1</sup> ]	[mmol·ml <sup>-1</sup> ]	[mmol·ml <sup>-1</sup> ]
P3HTx1	IL-203 A	/	9	/	/	0,06	80,0	0,02	0,39	1,46
P3HTx3	IL-203 C	/	9	/	/	0,13	239,9	0,06	1,16	4,38
MGI-Blind	IL-153 B	MGI	9	4,4	40	/	/	0,06	1,16	4,38
MGI-P3HTx1	IL-188 A	MGI	27	4,4	120	0,04	240,0	0,02	0,37	1,46
MGI-P3HTx2	IL-188 B	MGI	27	4,4	120	0,09	479,9	0,04	0,77	2,92
MGI-P3HTx3	IL-188 C	MGI	27	4,4	120	0,13	719,9	0,06	1,16	4,38
MGI-P3HTx6	IL-188 D	MGI	27	4,4	120	0,26	1440,0	0,12	2,32	8,76
MG-P3HTx1	IL-187 A	MG	27	4,4	120	0,04	239,9	0,02	0,37	1,46
MG-P3HTx2	IL-187 B	MG	27	4,4	120	0,09	480,0	0,04	0,77	2,92
MG-P3HTx3	IL-187 C	MG	27	4,4	120	0,13	719,9	0,06	1,16	4,38
MG-P3HTx6	IL-187 D	MG	27	4,4	120	0,26	1439,9	0,12	2,32	8,76
TRGO-P3HTx3	IL-165	TRGO1000	9	4,4	40	0,13	239,9	0,06	1,16	4,38
DG-P3HTx3 <sup>a</sup>	IL-178	DG	27	0,7	18,9	0,13	239,9	0,06	1,16	4,38

<sup>a</sup> NMP als Lösungsmittel

## 7.3 Analytischer Teil

### 7.3.1 Elementaranalyse (EA)

Die Messungen wurden mit dem Modell VarioEL der Fa. *Elementaranalysensysteme GmbH* durchgeführt. Dabei wird die Probe mit der doppelten Menge  $\text{WO}_3$  in einem Zinnschiffchen in Gegenwart von  $\text{O}_2$  verbrannt und der C-, H-, N-, und S-Gehalt gaschromatographisch bestimmt.

### 7.3.2 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC dient zur Bestimmung von Temperaturinduzierten Phasenübergängen einer Probe. Dazu werden ca. 10 mg der Proben in einen Probeniegel eingewogen. Dieser wird aufgeheizt und mit einem Referenziegel verglichen. Dabei wird die Differenz der elektrischen Leistung gemessen, die zwischen Probe und Referenz besteht. Aus den DSC-Kurven können anschließend die Glas temperatur  $T_g$ , Schmelztemperatur  $T_m$  und die Kristallisationstemperatur bestimmt werden.

Die DSC-Messungen wurden an einem Wärmeflusskalorimeter Seike 6200 (*Seike, Perkin Elmer*) mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und dem folgenden Temperaturprogramm durchgeführt.

1. Aufheizkurve:  $30 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$
- Abkühlkurve:  $300 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 30 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Aufheizkurve:  $30 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 300 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Bestimmung von  $T_m$  erfolgte aus der zweiten Aufheizkurve.

### 7.3.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Messungen der Bindungsenergien wurden an einem PHI 5600 ESCA System (*Perkin Elmer*, Waltham, MA, USA) von *D. MÖSSNER* (IMTEK, Uni Freiburg) durchgeführt. Dazu wurden die Proben zu Tabletten gepresst oder als Pulver vermessen. Als Röntgenquelle diente eine Mg-Standard Anode ( $1253.6 \text{ eV}$ ,  $300 \text{ W}$ ,  $13 \text{ kV}$ ). Pro Probe wurde ein Übersichtspektrum ( $0 - 1200 \text{ eV}$ , Auflösung:  $0.8 \text{ eV}$ ) sowie ausgewählte

Detailspektren (Auflösung 0.025 eV) aufgenommen. Die Auswertung erfolgte mit OriginPro (Vers. 8.6), wobei die Peaks durch mehrere Gauß-Kurven nach Gl.(7) gefittet und mit Literaturwerten<sup>[149]</sup> verglichen wurden.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{\frac{\pi}{4! \ln(2)}}} \exp(-4 \ln(2) (x - x_c)^{\frac{2}{w^2}}) \quad (7)$$

### 7.3.4 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Mit der Continuous-wave ESR lassen sich einzelne Elektronen, sprich Radikale in einem Molekül untersuchen. Die Proben wurden hierfür in reiner oder verdünnter Form in einem EMX X-band Spektrometer (*Brucker*, Billerica, MA, USA) von A. M. ROSTAS (AK PROF. DR. S. WEBER, Institut für Physikalische Chemie, Uni Freiburg) bei einer Mikrowellenfrequenz von 9,4 GHz und einem Magnetfeld von 340 mT unter Verwendung eines 4103TM/8115 X-band Resonators (*Brucker*, Billerica, MA, USA) untersucht. Die Mikrowellenleistung betrug 0,6 mW. Ausgewählte Proben mit anisotropen Signalen wurden zur näheren Untersuchung mit einem W-Band Sensor vermessen.

Die Proben wurden für die Messungen in Quarzglasröhrchen überführt. Um die Radikale zu untersuchen wurden einzelne Spektren der Proben bei Raumtemperatur aufgenommen. Für den zeitlichen Verlauf der Oxidation von TEMP-MI zu TEMPO-MI wurde von dem Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 14 h nach je 40 Sekunden ein Spektrum aufgenommen. Das Integral der Messungen wurde anschließend gegen die Zeit aufgetragen.

Um die Stabilität der TEMPO-Radikale bei erhöhter Temperatur zu bestimmen wurde TEMPO-MI bei 130 °C über einen Zeitraum von 5 h alle 40 sek. vermessen. Die gemessenen Spektren wurden anschließend in einem 3D-Diagramm aufgetragen.

Bei der Auswertung gibt die Lage der detektierten Signale Auskunft über die Art der Radikale, wie z.B. Nitroxyl- oder Phenoxy-Radikale. Weiterhin lässt sich über die Form der Kurve eine Aussage sowohl über die chemische Umgebung des Radikals, als auch über die Beweglichkeit, des Moleküls treffen. Außerdem wurde das Signal mit einem Standard verglichen, wodurch die Radikalkonzentration der Probe bestimmt werden konnte.

### 7.3.5 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Zur Bestimmung der Molekulargewichte ( $M_n$ ,  $M_w$ ) und der Polydispersität wurden die Proben mit einer Konzentration von 1 mg/ml bei 30°C mit PSS-SDVB-Säulen (5 µm Partikel, 103, 14, 105 und 106 Å Porengröße) gegen einen Polystyrol-Standard vermessen. Die Signaldetektion erfolgte mit einem UV-Detektor 1200 UV 254 nm und einem Brechungsindexdetektor RI 1200.

### 7.3.6 Dispersions- und Stabilitätsanalyse (LUMiSizer)

Die Dispersionstabilität wurde mittels einem LUMiSizer (*L.U.M. GmbH*, Berlin) untersucht. Die Probe wurde dazu in PA-Küvetten (2 mm Durchmesser) gefüllt. Während der Messung wurde die Probe zentrifugiert und die Transmission mittels Laser gemessen. Dabei wurde der Instabilitätsindex erhalten (Gl. 8). Dieser wurde durch die Aufklärung  $A$  als Veränderung der orts aufgelösten Transmission der Probe beschrieben. Die Berechnung erfolgt über die Differenz des Transmissionsprofils  $T$  zur Zeit  $t_i$  und des Profils zur Beginn der Messung  $t_0$ .

$$A_i = T(p, t_i) - T(p, t_0) \quad (8)$$

Anschließend wurde der Instabilitätsindex  $I(t_i)$  als dimensionslose Größe aus dem Verhältnis von der zeitlichen Funktion der Aufklärung zur maximalen Aufklärung am Ende der Messung berechnet (Gl. 9).

$$I(t_i) = \frac{A_i}{A_{Ende}} \quad (9)$$

### 7.3.7 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Um den thermischen Abbau der Proben zu untersuchen wurden diese zu jeweils 10 - 15 mg in einem Korund-Tiegel eingewogen und in einer Thermowaage STA 409 (*Fa. Netzsch*, Selb) unter einem  $N_2$ -Durchfluss von 75 cm<sup>3</sup>/min zwischen 50-650 °C bei einer Heizrate von 10 K/min vermessen.

### 7.3.8 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BRUNAUER, EMMETT und TELLER (BET)

Die BET-Messungen wurden an einem volumetrischen Messgerät Sorptomatic 1990 (*Porotec*) durchgeführt. Die spezifische Oberfläche der Probe wurde über die Adsorption von Stickstoff an der Oberfläche der Probe bestimmt. Dieser wurde durch den Durchfluss bestimmt.

### 7.3.9 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit ( $\sigma$ )

Die spezifische Leitfähigkeit der Graphenfilme wurde mittels Vierpunktmessung bestimmt. Durch einen speziellen Aufbau aus vier Messspitzen, die einen Abstand von  $s = 2,5 \text{ mm}$  zueinander besitzen, ist die Messung größtenteils unabhängig von Kontaktwiderständen zwischen der Elektrode und der Probe (Abbildung 90). Während der Messung wird an den beiden äußeren Spitzen eine Spannung angelegt, die einen Stromfluss induziert. Die Stromstärke  $I$  wird anschließend an den äußeren, die Spannung  $U$  an den inneren Spitzen detektiert.

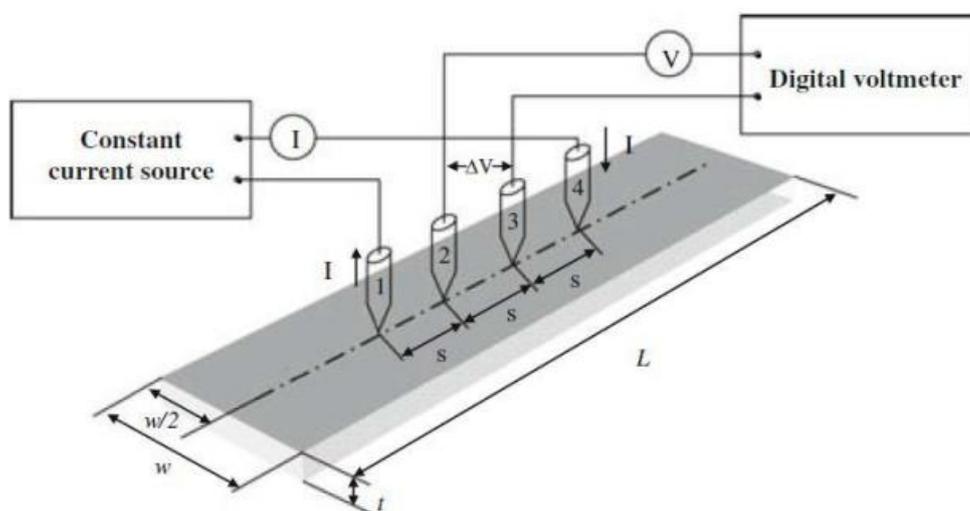


Abbildung 90: Messaufbau der Vier-Punkte-Messung zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit.

Der Oberflächenwiderstand  $R_s$  ergibt sich nach Gl. (10) mit der Stromstärke  $I$ , der Spannung  $U$  und dem Korrekturfaktor  $K$ , der die Proben und Elektrodengeometrie berücksichtigt. Dieser wurde nach SZE bestimmt.

$$R_s = \frac{U}{I} \cdot K \quad (10)$$

Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  kann aus dem Oberflächenwiderstand  $R_s$  mit der Dicke der Probe  $w$  über Gl. (11) berechnet werden.

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot w} \quad (11)$$

Die Dicke wurde an sechs unterschiedlichen Punkten der Filme gemessen und gemittelt. Die Messung wurde jeweils bei drei unterschiedlichen Spannungen durchgeführt und gemittelt. Die Probe wurde um  $90^\circ$  gedreht und erneut vermessen. Anschließend wurde der gemittelte Wert übernommen.

### 7.3.10 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Aufnahmen mittels Transmissionselektronenmikroskopie wurden an einem Zeiss/Leo 912  $\Omega$  Transmissionselektronenmikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Dazu wurden die Kohlenstoffproben in einem geeigneten Lösungsmittel, meist Isopropanol oder NMP dispergiert und auf einen Kupfer-Grid mit Kohlenstoffüberzug getropft. Die Bildgebung beruht dabei auf der unterschiedlichen Beugung der Elektronen, die durch unterschiedliche Elemente und Dichten hervorgerufen wird.

### 7.3.11 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die SEM Messungen wurden an einem Quanta 250 FEG (FEI, Hillsboro, OR, USA) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung wurde je nach Probe zwischen 10 und 20 kV variiert. Zur Messung wurden die pulverförmigen Proben auf einem leitenden Carbon-Pad aufgebracht. Um die Bruchkante der Filme zu untersuchen wurden diese senkrecht in Haltern fixiert. Die Aufnahmen wurden im Hochvakuum und einem Abstand zur Säule von 10 mm durchgeführt und mit einem ETD Detektor gemessen.

### 7.3.12 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die EDX Messungen wurden an einem INCA X-act add-on (Oxford Instruments, Abingdon, UK) durchgeführt, welches an das SEM gekoppelt war. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV. Die Messungen wurden mit einem ETD Detektor gemessen. Die Messzeit betrug jeweils 5 min, um das Signal-Rausch Verhältnis zu verbessern.

### 7.3.13 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

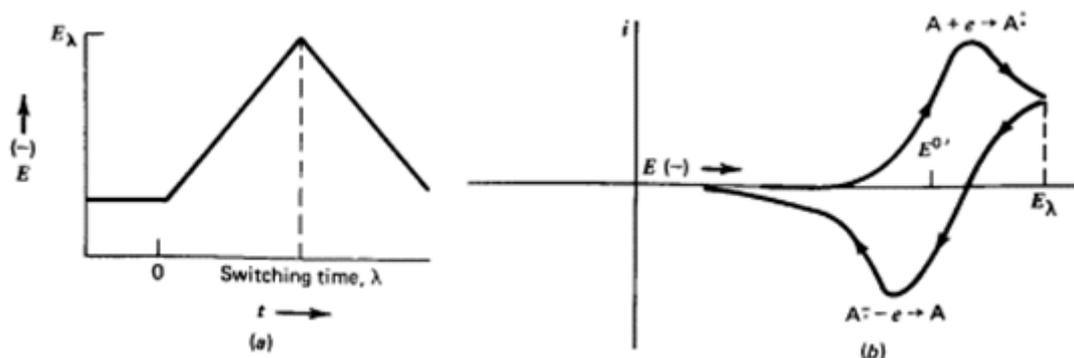
Zur Probenpräparation wurden die NMP Dispersionen von Graphen mittels Filterpapier durch Kupfergrids gesogen. Die AFM-Messungen wurden von *DR. Y. THMOANN* (FMF, Uni Freiburg) an einem Multimode AFM Nanoscope IIIa (Fa. Veeco, Plainview, NY, USA) durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einem Si-Cantilever (supersharp Ausführung) angefertigt.

### 7.3.14 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die  $^1\text{H}$ -NMR und DOSY Spektren wurden je nach Löslichkeit in  $\text{CDCl}_3$  oder Aceton- $d_6$  an einem *Bruker ARC 300* bei 300 MHz gemessen. Die Probenkonzentration betrug bei niedermolekularen Proben  $1\text{-}5\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ , bei hochmolekularen Proben  $8\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ .

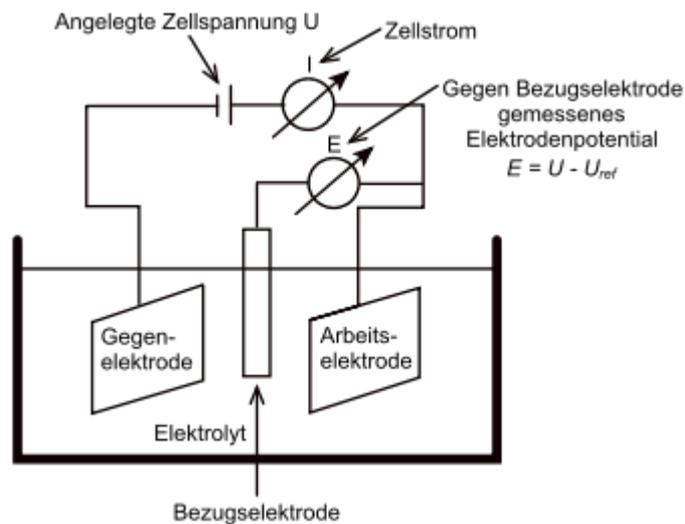
### 7.3.15 Cyclovoltammetrie (CV)

Mittels Cyclovoltammetrie lässt sich das elektrochemische Verhalten von Substanzen untersuchen. Dabei wird die Spannung vorgegeben und der geflossene Strom gemessen (Abbildung 91).



**Abbildung 91:** Links) Auftragung der vorgelegten Spannung gegen die Zeit. Rechts) Der gemessene Stromfluss in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

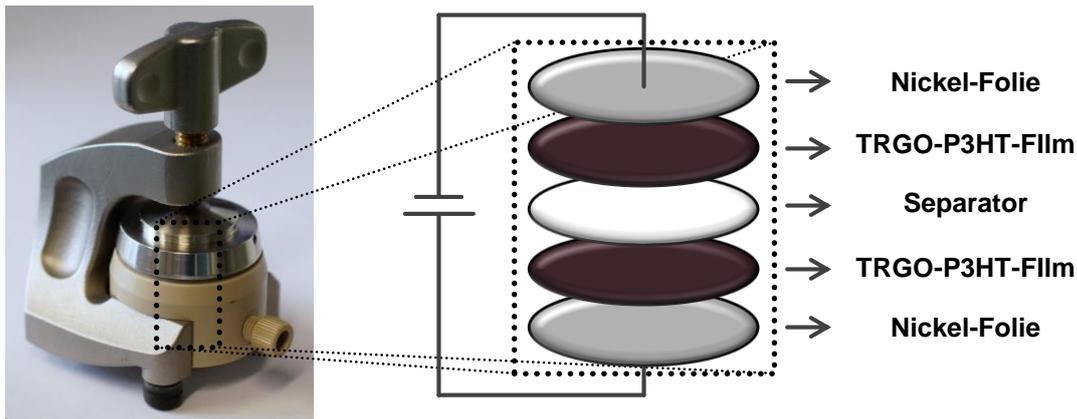
Für diese Arbeit waren vor allem Redox-Prozesse, sowie Lade und Entlade Vorgänge von Bedeutung. Die Redoxvorgänge wurden an einem Potentiostaten AUTOLAB PGSTAT101 (*Metrohm*) gemessen. Dabei wurde ein drei-Elektroden Aufbau mit einer Platin- oder Glassy-Carbon Elektrode (*Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG*) als Arbeitselektrode, einem Platindraht (*Sigma-Aldrich*) als Gegenelektrode und einem mit AgCl ummantelten Silberdraht als Referenzelektrode gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 92 gezeigt. Das Lösungsmittel war trockenes und entgastes MeCN mit 0,1 M TBAFB als Elektrolyt. Die Messungen fanden unter einer trockenen N<sub>2</sub>-Atmosphäre in einer Drybox statt.



**Abbildung 92:** Links) Schematische Darstellung des drei-Elektroden-Aufbaus der Cyclovoltammetrie. Rechts) Abbildung des für diese Arbeit verwendeten Aufbaus.

### 7.3.16 Lade- und Entlade Messungen der Kondensatoren

Die TRGO-P3HT-Filme wurden in einer elektrochemischen Testzelle ECL-Aqu (*EL-CELL*) als Kondensator vermessen. Dazu wurden aus den Filmen Kreise mit einem Durchmesser von 16 mm ausgestanzt. Diese wurden über Nickelfolie kontaktiert und durch ein Filterpapier als Separator voneinander getrennt. Als Elektrolyt diente Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der Aufbau ist in Abbildung 93 dargestellt.



**Abbildung 93:** Aufnahme und Schema des Messaufbaus der *Coin-Cell*.

Aus der Entladekurve wurde wie in der Literatur von *RUOFF*<sup>[179]</sup> beschrieben über Gl. (12) die spez. Kapazität  $C_{\text{spez.}}$  der Kondensatoren berechnet. Dazu wird die Stromstärke  $I$  durch das Produkt aus der Masse  $m$  und dem Quotienten aus der Spannungsdifferenz  $dV$  und Entladezeit  $dt$  geteilt.

$$C_{\text{spez.}} = \frac{4I}{m \frac{dV}{dt}} \quad (12)$$

### 7.3.17 Raman-Spektroskopie

Um die Defekte und den Exfolierungsgrad der Graphene zu bestimmen, wurden sie mittels Raman-Spektroskopie in einem inVia Spektrometer (*Renishaw*) mithilfe von *DR. RENÉ HOFFMANN* (Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik IAF, Freiburg, Abteilung: Halbleitersensoren, Graphene) vermessen. Der verwendete Laser hatte bei einer Wellenlänge von 532 nm eine Leistung von 100 mW und wurde auf eine Ausgangsleistung von 1 % eingestellt, um die Proben nicht zu zerstören. Die Proben wurden auf Polyethylen- oder PTFE-Filtern aufgebracht und an Luft vermessen.

Die Messungen erfolgten auf einem Messfenster aus 10x10 Messpunkten. Die erhaltenen Spektren wurden aus den 100 Einzelspektren gemittelt.

### 7.3.18 Zug-Dehnung

Die mechanische Messung der P3HT-Graphen Filme erfolgte in einer DMA Q800 (*TA Instruments*). Dazu wurden die Filme zu Streifen mit einer Länge von 3 cm und einer

Breite von 0,5 cm geschnitten und in eine Filmziehklemme mit einem Abstand der Klemmen von 2 cm eingespannt. Es wurde eine Vorkraft von 0,01 N angelegt und mit einer Deformationsgeschwindigkeit von  $0,10 \% \cdot \text{min}^{-1}$  bis zu einem Versagen der Filme gezogen.



## 8 Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Darstellung von neuen Materialien für eine potentielle Verwendung in organischen Energiespeichern. Hierbei wurden neue Ansätze verfolgt, um sowohl Elektrodenmaterialien für organische Batterien, als auch Materialien für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren darzustellen.

Ein wichtiger Aspekt der aktuellen Forschung liegt in der Steigerung der Kapazität von organischen Energiespeichern. Durch die Synthese eines neuen redoxaktiven Polymers auf Basis einer sterisch geschützten Hydroxamsäure auf einem Polymethacrylat-Backbone, konnte die Ladungsdichte im Vergleich zu literaturbekannten Verbindungen um 84 % auf  $171 \text{ Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$  erhöht werden. Das Polymer wies ein reversibles Redoxpotential bei  $-0,35 \text{ V}$  (*vs* Ag/AgCl) auf, wodurch es sich für den Einsatz als Anodenmaterial in organischen Batterien eignet.

Da redoxaktive Polymere selbst nicht leitend sind, werden sie bisher für den Einsatz in Elektroden mit bis zu 50 Gew.-% Leitfähigkeitsvermittlern wie Leitruß oder Kohlenstoff-Nanoröhren (CNTs) versetzt. Um den hieraus resultierenden Kapazitätsverlust zu vermeiden, wurde in dieser Arbeit auf ein Polymerrückgrat verzichtet und die redoxaktiven Funktionalitäten direkt an Graphen gebunden. Hierzu wurde Maleinimid für den Einsatz in Kathoden mit einer TEMPO-Gruppe und für die Verwendung in Anoden mit einem sterisch geschützten Phenoxyl-Radikal funktionalisiert. Diese Maleinimid-Derivate wurden anschließend bei erhöhter Temperatur mittels Diels-Alder-Cycloaddition an Graphen gebunden, welches zuvor durch Scherung von Graphit in *N*-Methyl-2-pyrrolidon dargestellt wurde. Der Nachweis einer Anbindung erfolgte über eine Kombination aus Raman-Spektroskopie, Elementaranalyse, einem Vergleich der Dispersionsstabilitäten und vor allem ESR-spektroskopischen Untersuchungen. Hierbei wiesen die Proben mit erfolgter Anbindung der Radikale eine starke Anisotropie im ESR-Signal auf, welches im Fall von freien Molekülen isotrop ausfällt. Mittels cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte zudem die Eignung der Verbindungen für einen potentiellen Einsatz in Elektroden, durch das Vorliegen eines reversiblen Redoxpotentials, nachgewiesen werden.

Die kovalente Anbindung von konjugierten Polymeren an Kohlenstoffmaterialien wie Graphen und CNTs eignet sich für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren. Bisherige Versuche benötigen hierzu jedoch zusätzliche Funktionalisierungen, sowohl des Polymers als auch des Kohlenstoffmaterials. Um die Anzahl an Syntheseschritten zu reduzieren wurde das konjugierte Polymer Poly-3-hexylthiophen (P3HT) in der vorliegenden Arbeit per direkter C-H-Arylierung *in-situ* an verschiedene Kohlenstoffmaterialien mit stark unterschiedlichen morphologischen Eigenschaften und funktionellen Gruppen gebunden. Hierbei kamen in der Kugelmühle vermahlene Graphite, thermisch reduziertes Graphitoxid und Graphen in Dispersion zum Einsatz. Durch Variation der Monomerkonzentration konnte der Anteil an gebundenem P3HT zwischen 10 und 65 Gew-% variiert werden. Unabhängig vom Kohlenstoffmaterial war es möglich die Produkte durch Filtration zu freistehenden mechanisch stabilen Filmen zu verarbeiten. Im Vergleich zu Literaturbekannten Verfahren bietet sich somit eine Möglichkeit ein breites Spektrum an Kohlenstoffmaterialien durch eine einfache Synthese mit P3HT zu funktionalisieren.



## **10 Lebenslauf**

Die Seite 151 (Lebenslauf) enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] H. Hainzl, J. Nicolics, *Elektrotech. Inftech.* **2001**, *118*, 69–80.
- [2] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J. P. Lemmon, J. Liu, *Chemical Reviews* **2011**, *111*, 3577–3613.
- [3] C. Gangl.
- [4] B. Dibner, *Alessandro Volta and the Electric Battery*, Franklin Watts, **1964**.
- [5] C. Daniel, J. O. Besenhard, *Handbook of battery materials*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2011**.
- [6] B. A. Andersson, I. Råde, *Transportation Research Part D: Transport and Environment* **2001**, *6*, 297–324.
- [7] L. F. Trueb, P. Rüetschi, *Batterien und Akkumulatoren. Mobile Energiequellen für heute und morgen*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, Barcelona, Budapest, Hongkong, London, Mailand, Paris, Santa Clara, Singapur, Tokio, **1998**.
- [8] C.-X. Zu, H. Li, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2614.
- [9] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 671–676.
- [10] U. Anton, A. Bohnen, K.-H. Koch, H. Naarmann, H. J. Räder, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 91–93.
- [11] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- [12] B. Nordén, *The Nobel Prize in Chemistry* **2000**.
- [13] T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6397–6409.
- [14] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [15] D. Linden, T. B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, New York, **2002**.
- [16] G.-J. Lee, S.-I. Pyun in *Modern Aspects of Electrochemistry* (Eds.: C. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco), Springer New York, New York, NY, **2007**.
- [17] D. V. Ragone, *Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles*, SAE International, Warrendale, PA, **1968**.
- [18] R. F. Boehm, H. Yang, J. Yan, *Handbook of clean energy systems*, John Wiley & Sons, Inc, Chichester, West Sussex, **2015**.
- [19] K. Nakahara, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 222–227.
- [20] T. Suga, H. Ohshiro, S. Sugita, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1627–1630.
- [21] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, Mark, H. B. , Jr. in *Advances in Polymer Science*, Springer Berlin Heidelberg, **1988**.
- [22] P. Novák, K. Müller, K. S. V. Santhanam, O. Haas, *Chemical Reviews* **1997**, *97*, 207–282.
- [23] J. Tang, Z.-P. Song, N. Shan, L.-Z. Zhan, J.-Y. Zhang, H. Zhan, Y.-H. Zhou, C.-M. Zhan, *Journal of Power Sources* **2008**, *185*, 1434–1438.

- [24] M. Tanaka, K. Hatta, T. Edura, K. Tsutsui, Y. Wada, H. Nishide, *Polym. Adv. Technol.* **2007**, *18*, 925–931.
- [25] M. Mastragostino, A. M. Marinangeli, A. Corradini, C. Arbizzani, *Electrochimica Acta* **1987**, *32*, 1589–1593.
- [26] M. Zhou, J. Qian, X. Ai, H. Yang, *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4913–4917.
- [27] J. Wang, C. O. Too, G. G. Wallace, *Journal of Power Sources* **2005**, *150*, 223–228.
- [28] G. Nyström, A. Razaq, M. Strømme, L. Nyholm, A. Mihranyan, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3635–3639.
- [29] Y. Xu, M. G. Schwab, A. J. Strudwick, I. Hennig, X. Feng, Z. Wu, K. Müllen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1035–1040.
- [30] L. Changzhi, Z. Borong, W. Baochen, *Journal of Power Sources* **1992**, *39*, 259–262.
- [31] F. Goto, K. Abe, K. Ikabayashi, T. Yoshida, H. Morimoto, *Journal of Power Sources* **1987**, *20*, 243–248.
- [32] Liu, M. Visco, S J. De Jonghe L C., *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2570.
- [33] Doeff, M M. Visco, S J. De Jonghe L C., *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 1808.
- [34] K. Shiraishi, T. Yamamoto, *Polymer Journal* **2002**, *34*, 727.
- [35] T. Yamamoto, K. Shiraishi, *Chemistry Letters* **1998**, *27*, 895–896.
- [36] T. Jähnert, B. Häupler, T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 882–887.
- [37] Takeo Suga, *Dissertation*, Waseda University, Tokyo, **2007**.
- [38] M. Liu, *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138*, 1896.
- [39] K. Koshika, N. Sano, K. Oyaizu, H. Nishide, *Chem. Commun.* **2009**, 836.
- [40] J. K. Fink, *A concise introduction to additives for thermoplastic polymers*, Wiley; Scrivener Pub, Hoboken, N.J., Salem, Mass., **2010**.
- [41] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138–5174.
- [42] K. Nakahara, S. Iwasa, M. Satoh, Y. Morioka, J. Iriyama, M. Suguro, E. Hasegawa, *Chemical Physics Letters* **2002**, *359*, 351–354.
- [43] H. Nishide, S. Iwasa, Y.-J. Pu, T. Suga, K. Nakahara, M. Satoh, *Electrochimica Acta* **2004**, *50*, 827–831.
- [44] T. Suga, S. Sugita, H. Ohshiro, K. Oyaizu, H. Nishide, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 751–754.
- [45] T. Suga, Y.-J. Pu, S. Kasatori, H. Nishide, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3167–3173.
- [46] T. Janoschka, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nachr. Chem.* **2012**, *60*, 728–731.
- [47] K. Nakahara, J. Iriyama, S. Iwasa, M. Suguro, M. Satoh, E. J. Cairns, *Journal of Power Sources* **2007**, *163*, 1110–1113.
- [48] F. G. Bordwell, W.-Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10819–10823.
- [49] J. S. Shaffer, *Solid electrolytic capacitor with polymer conductor*, **1985**, Google Patents, can be found under <https://www.google.com/patents/EP0135223A2?cl=en>.

- [50] H. P. de Oliveira, S. A. Sydlík, T. M. Swager, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10270–10276.
- [51] H.-H. Chang, C.-K. Chang, Y.-C. Tsai, C.-S. Liao, *Carbon* **2012**, *50*, 2331–2336.
- [52] B. K. Kuila, K. Park, L. Dai, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6699–6705.
- [53] T. T. Ngo, D. N. Nguyen, T. van Nguyen, *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 45001.
- [54] M. R. Andersson, O. Thomas, W. Mammo, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1933–1940.
- [55] M. Shao, Y. He, K. Hong, C. M. Rouleau, D. B. Geohegan, K. Xiao, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 5270.
- [56] M. T. Dang, L. Hirsch, G. Wantz, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3597–3602.
- [57] S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324–1338.
- [58] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [59] D. Momodu, A. Bello, J. Dangbegnon, F. Barzegeer, M. Fabiane, N. Manyala, *J Solid State Electrochem* **2015**, *19*, 445–452.
- [60] Y. Z. Wang, Q. Wang, H. Y. Xie, L. P. Ho, D. M. F. Tan, Y. Y. Diao, W. Chen, X. N. Xie, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3725–3728.
- [61] Richard D. McCullough, *Adv. Mater.* **1998**, 93.
- [62] H. Mao, B. Xu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1163–1169.
- [63] T.-A. Chen, X. Wu, R. D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 233–244.
- [64] H. Naarmann, *Angew. Makromol. Chemie* **1988**, *162*, 1–17.
- [65] T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1071.
- [66] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, 635.
- [67] R. D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
- [68] R. Tkachov, V. Senkovskyy, H. Komber, J.-U. Sommer, A. Kiriya, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 7803–7810.
- [69] H. A. Bronstein, C. K. Luscombe, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12894–12895.
- [70] J.-P. Lore-Porte, J. J. Moreau, C. Torrelles, *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1250–1253.
- [71] S. Guillerez, G. Bidan, *Synthetic Metals* **1998**, *93*, 123–126.
- [72] Q. Wang, R. Takita, Y. Kikuzaki, F. Ozawa, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11420–11421.
- [73] K. Okamoto, J. Zhang, J. B. Housekeeper, S. R. Marder, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8059–8078.
- [74] M. Se´vignon, J. Papillon, E. Schulz, M. Lemaire, *Tetrahedron Letters* **1999**, *40*, 5873–5876.
- [75] A. E. Rudenko, C. A. Wiley, J. F. Tannaci, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2660–2668.

- [76] A. E. Rudenko, B. C. Thompson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 135–147.
- [77] P. Kohn, S. Huettner, H. Komber, V. Senkovskyy, R. Tkachov, A. Kiriy, R. H. Friend, U. Steiner, W. T. S. Huck, J.-U. Sommer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4790–4805.
- [78] A. Bousquet, H. Awada, R. C. Hiorns, C. Dagron-Lartigau, L. Billon, *Topical Issue on Nanocomposites* **2014**, *39*, 1847–1877.
- [79] Z. He, C. Zhong, X. Huang, W.-Y. Wong, H. Wu, L. Chen, S. Su, Y. Cao, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2011**, *23*, 4636–4643.
- [80] J. L. Segura, N. Martin, D. M. Guldi, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*, 31–47.
- [81] M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 519–526.
- [82] A. Gupta, A. J. Akhtar, S. K. Saha, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *140*, 616–621.
- [83] D. Yu, Y. Yang, M. Durstock, J.-B. Baek, L. Dai, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5633–5640.
- [84] Y. J. Song, J. U. Lee, W. H. Jo, *Carbon* **2010**, *48*, 389–395.
- [85] R. Pokrop, I. Kulszewicz-Bajer, I. Wielgus, M. Zagorska, D. Albertini, S. Lefrant, G. Louarn, A. Pron, *Synthetic Metals* **2009**, *159*, 919–924.
- [86] B. Yameen, N. Zydziak, S. M. Weidner, M. Bruns, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2013**, *46*, 2606–2615.
- [87] A. A. Stefopoulos, C. L. Chochos, M. Prato, G. Pistolis, K. Papagelis, F. Petraki, S. Kennou, J. K. Kallitsis, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8715–8724.
- [88] A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat Mater* **2007**, *6*, 183–191.
- [89] H. P. Boehm, A. Clauss, G. O. Fischer, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *316*, 119–127.
- [90] T. Schwamb, B. R. Burg, N. C. Schirmer, D. Poulidakos, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 405704.
- [91] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong, *Nature* **2009**, *457*, 706–710.
- [92] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science (New York, N.Y.)* **2004**, *306*, 666–669.
- [93] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song et al., *Nature nanotechnology* **2010**, *5*, 574–578.
- [94] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, J. Kong, *Nano letters* **2009**, *9*, 30–35.
- [95] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First et al., *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 19912–19916.
- [96] C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424–1429.
- [97] K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R. J. Smith, U. Khan, A. O'Neill, C. Boland, M. Lotya, O. M. Istrate, P. King et al., *Nat Mater* **2014**, *13*, 624–630.

- [98] D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nature nanotechnology* **2008**, *3*, 101–105.
- [99] M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 6426–6432.
- [100] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Wang, I. T. McGovern et al., *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 3611–3620.
- [101] H. Yang, Y. Hernandez, A. Schlierf, A. Felten, A. Eckmann, S. Johal, P. Louette, J.-J. Pireaux, X. Feng, K. Mullen et al., *Carbon* **2013**, *53*, 357–365.
- [102] D. Parviz, S. Das, H. S. T. Ahmed, F. Irin, S. Bhattacharia, M. J. Green, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8857–8867.
- [103] L. Guardia, M. J. Fernández-Merino, J. I. Paredes, P. Solís-Fernández, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, *Carbon* **2011**, *49*, 1653–1662.
- [104] C. E. Hamilton, J. R. Lomeda, Z. Sun, J. M. Tour, A. R. Barron, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 3460–3462.
- [105] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, McGovern I. T., B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko et al., *Nat Nano* **2008**, *3*, 563–568.
- [106] U. Khan, A. O'Neill, M. Lotya, S. De, J. N. Coleman, *Small* **2010**, *6*, 864–871.
- [107] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith et al., *Science* **2011**, *331*, 568–571.
- [108] P. May, U. Khan, J. M. Hughes, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11393–11400.
- [109] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [110] L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31*, 1481–1487.
- [111] B. C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1959**, 249–259.
- [112] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [113] F. J. Tölle, K. Gamp, R. Mülhaupt, *Carbon* **2014**, *75*, 432–442.
- [114] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *39*, 228.
- [115] H. L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3515.
- [116] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan, *Nature chemistry* **2009**, *1*, 403–408.
- [117] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2740–2749.
- [118] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, *Chemical Physics Letters* **1998**, *287*, 53–56.
- [119] C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano letters* **2007**, *7*, 3499–3503.
- [120] C. P. Liu, Y. Y. Hui, Z. H. Chen, J. G. Ren, Y. Zhou, L. Tang, Y. B. Tang, J. A. Zapien, S. P. Lau, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 17918.

- [121] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **2007**, *45*, 1558–1565.
- [122] H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 8535–8539.
- [123] M. J. McAllister, J.-L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme et al., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4396–4404.
- [124] F. J. Tölle, M. Fabritius, R. Mülhaupt, *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 1136–1144.
- [125] S. Lim, B. Kang, D. Kwak, W. H. Lee, J. A. Lim, K. Cho, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 7520–7525.
- [126] A. Abouimrane, O. C. Compton, K. Amine, S. T. Nguyen, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12800–12804.
- [127] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 832–842.
- [128] H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi et al., *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 1987–1992.
- [129] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 1112–1114.
- [130] Y. Wang, Z. Shi, J. Yin, *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3*, 1127–1133.
- [131] F. Beckert.
- [132] M. Tommasini, C. Castiglioni, G. Zerbi, A. Barbon, M. Brustolon, *Chemical Physics Letters* **2011**, *516*, 220–224.
- [133] J. Tang, W. Zhao, L. Li, A. U. Falster, W. B. Simmons, W. L. Zhou, Y. Ikuhara, J. H. Zhang, *J. Mater. Res.* **1996**, *11*, 733–738.
- [134] X. Chen, H. Yang, G. Wu, M. Wang, F. Deng, X. Zhang, J. Peng, W. Li, *Journal of Crystal Growth* **2000**, *218*, 57–61.
- [135] Y. Chen, J. Fitz Gerald, L. T. Chadderton, L. Chaffron, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2782.
- [136] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, L. Dai, J.-B. Baek, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1386–1393.
- [137] I.-Y. Jeon, Y.-R. Shin, G.-J. Sohn, H.-J. Choi, S.-Y. Bae, J. Mahmood, S.-M. Jung, J.-M. Seo, M.-J. Kim, D. Wook Chang et al., *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 5588–5593.
- [138] J. Xu, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, S. Dou, L. Dai, J.-B. Baek, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2014**, *26*, 7317–7323.
- [139] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, M. Choi, J.-M. Seo, S.-M. Jung, M.-J. Kim, S. Zhang, L. Zhang, Z. Xia, L. Dai et al., *Sci. Rep.* **2013**, *3*.
- [140] I.-Y. Jeon, H.-J. Choi, M. J. Ju, I. T. Choi, K. Lim, J. Ko, H. K. Kim, J. C. Kim, J.-J. Lee, D. Shin et al., *Scientific reports* **2013**, *3*, 2260.

- [141] I.-Y. Jeon, S. Zhang, L. Zhang, H.-J. Choi, J.-M. Seo, Z. Xia, L. Dai, J.-B. Baek, *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2013**, *25*, 6138–6145.
- [142] M.-J. Kim, I.-Y. Jeon, J.-M. Seo, L. Dai, J.-B. Baek, *ACS Nano* **2014**, *8*, 2820–2825.
- [143] J.-M. Seo, I.-Y. Jeon, J.-B. Baek, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4273.
- [144] J.-M. Seo, J.-B. Baek, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 14651–14653.
- [145] J. Y. Baek, I.-Y. Jeon, J.-B. Baek, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 8690.
- [146] I.-Y. Jeon, S.-Y. Bae, J.-M. Seo, J.-B. Baek, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, n/a-n/a.
- [147] D. Bhattacharjya, I.-Y. Jeon, H.-Y. Park, T. Panja, J.-B. Baek, J.-S. Yu, *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2015**, *31*, 5676–5683.
- [148] Wagner, C. D. Riggs, W. M. Davis, L. E. Moulder, J., *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation, **1979**.
- [149] Moulder, J. F. Stickle, W. F. Sobol, P. E. Bomben, K. D., *Handbook fo X-ray Photoelectron Spectroscopy. A reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Eletronics, Inc., **1992**.
- [150] A. Stolle, B. Ondruschka, W. Hopfe, W. Simon, *Planeten - Kugelmühlen als innovative Reaktoren im organischen Syntheselabor*.
- [151] F. Schneider, A. Stolle. B. Ondruschka, *Organisch-Chemische Synthesen in der Kugelmühle Pulverisette 7 classic line. Ein Anwendungsbericht*.
- [152] P. A. Denis, F. Iribarne, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, NA-NA.
- [153] V. Georgakilas, A. B. Bourlinos, R. Zboril, T. A. Steriotis, P. Dallas, A. K. Stubos, C. Trapalis, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 1766–1768.
- [154] M. Quintana, K. Spyrou, M. Grzelczak, W. R. Browne, P. Rudolf, M. Prato, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3527–3533.
- [155] Y. Cao, K. N. Houk, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1503–1508.
- [156] P. A. Denis, F. Iribarne, *Chemical Physics Letters* **2012**, *550*, 111–117.
- [157] Y. Yuan, P. Chen, X. Ren, H. Wang, *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry* **2012**, *13*, 741–750.
- [158] X. Zhong, J. Jin, S. Li, Z. Niu, W. Hu, R. Li, J. Ma, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2010**, *46*, 7340–7342.
- [159] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 5470.
- [160] I. V. Magedov, L. V. Frolova, M. Ovezmyradov, D. Bethke, E. A. Shaner, N. G. Kalugin, *Carbon* **2013**, *54*, 192–200.
- [161] P. A. Denis, F. Iribarne, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 195–203.
- [162] K. Suggs, D. Reuven, X.-Q. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3313–3317.
- [163] S. Sarkar, E. Bekyarova, S. Niyogi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3324–3327.
- [164] S. Bian, A. M. Scott, Y. Cao, Y. Liang, S. Osuna, K. N. Houk, A. B. Braunschweig, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 9240–9243.

- [165] Y. Cao, S. Osuna, Y. Liang, R. C. Haddon, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17643–17649.
- [166] P. A. Denis, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15719–15725.
- [167] Z. Ji, J. Chen, L. Huang, G. Shi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2806–2809.
- [168] R. Voggu, B. Das, C. S. Rout, C. N. R. Rao, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, *20*, 472204.
- [169] B. A. Andersson, I. Råde, *Transportation Research Part D: Transport and Environment* **2001**, *6*, 297–324.
- [170] A. Marrocchi, D. Lanari, A. Facchetti, L. Vaccaro, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 8457.
- [171] D. Evans.
- [172] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth et al., *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.
- [173] R. Dembinski, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2763–2772.
- [174] N. Matuszak, G. G. Muccioli, G. Labar, D. M. Lambert, *Journal of medicinal chemistry* **2009**, *52*, 7410–7420.
- [175] C.-c. Hung, D. Kucera, *Carbon* **1994**, *32*, 1441–1448.
- [176] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern, U. Kaiser, *Nano letters* **2010**, *10*, 1144–1148.
- [177] C. van Pham, H. Mark, H. Zimmer, *Synthetic Comm.* **1986**, *16*, 689–696.
- [178] R. M. Kellogg, A. P. Schaap, E. T. Harper, H. Wynbert, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2902–2909.
- [179] M. D. Stoller, R. S. Ruoff, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 1294.