

# DER LADUNGSTRANSPORT IN POLYMEREN GELELEKTROLYTEN

Habilitationsschrift

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat. habil.

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Dr. rer. nat. Annette Reiche

geb. am 07.10.1963 in Pasewalk

Gutachter:

1. Frau Prof. Dr. B. Sandner, Univ. Halle
2. Herr Prof. Dr. O. Besenhard, Univ. Graz
3. Herr Prof. Dr. W. Dietrich, Univ. Konstanz

Halle (Saale), 7. Feb. 2001

## *Danksagung*

Für die Hilfe und Unterstützung die mir für diese Arbeit von den Mitarbeitern der Martin-Luther-Universität sowie den Kooperationspartnern gewährt wurde, möchte ich mich recht herzlich bedanken.

Insbesondere danke ich Frau Prof. B. Sandner für die gute Zusammenarbeit, viele interessante Diskussionen und die stete Unterstützung während der gesamten gemeinsamen Arbeit.

Den Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe, Dr. Kerstin Siury, Dr. Annett Weinkauf, Dr. J. Tübke, und Herrn R. Sandner, danke ich für die Durchführung umfangreicher Messungen und die langjährige gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Auswertung der Ergebnisse und ihrer Veröffentlichung.

Einen großen Beitrag zu dieser Arbeit leistete Dr. G. Fleischer, nicht nur durch die Durchführung zahlreicher pfg-NMR-Experimente sondern auch durch seine herzliche Art, zur Weiterarbeit zu ermutigen und mit eigenen Ideen und Anregungen Veröffentlichungen und Vorträge zu initiieren. In Zusammenhang mit den pfg-NMR Messungen danke ich auch Herrn H. Scheller und insbesondere Dr. F. Rittig für die geleistete Arbeit bei der Durchführung der Messungen und bei der Auswertung und Veröffentlichung der Ergebnisse.

Die Messung des freien Volumens im Polymeren wurde durch Zusammenarbeit mit Prof. G. Dlubek möglich. Ich bedanke mich für die Durchführung umfangreicher Messungen, die gute Kooperation und die gewährte Unterstützung bei der Auswertung, Diskussion und Veröffentlichung der Arbeit. In Zusammenhang mit Untersuchungen zum freien Volumen sei auch Dr. W. Meyer und Herrn C. Sieber für die Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck gedankt.

Prof. F. Kremer und Herrn T. Cramer danke ich für die Durchführung dielektrischer Messungen und Dr. Christine M. Papadakis und Herrn P. Busch für die Aufnahme der AFM-Bilder. Den Mitarbeitern der BASF AG, Dr. Hennig, Dr. Möhwald und besonders Herrn Dr. Bronstert, danke ich für die gewährte Unterstützung mit der Meßtechnik der BASF, viele anregende Diskussionen und die gute Kooperation im Rahmen des BMBF-Projektes.

Dem BMBF, der DFG, der Fachgruppe Makromolekulare Chemie der GDCh und der Habilitationsförderung des Landes Sachsen-Anhalt danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Familie und insbesondere meinem Mann, meiner Tochter und meinen Eltern danke ich für das stets entgegengebrachte Verständnis für meine Arbeit, ihr Vertrauen in den Sinn nächtelanger Arbeit und zahlreicher kostspieliger Reisen, für die finanzielle Unterstützung und die Hilfe bei der Durchführung und der Erstellung der Arbeit.

# Der Ladungstransport in polymeren Gelelektrolyten

<b>1</b>	<b>Polymere Elektrolyte und Lithiumbatterien</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Erkenntnisstand über Mechanismusvorstellungen zum Ladungstransport in konventionellen polymeren Elektrolyten und Gelelektrolyten</b>	<b>6</b>
2.1	Die Leitfähigkeit polymerer Elektrolyte im Überblick	6
2.2	Zur Löslichkeit von Salzen in Polyethern	10
2.2.1	Veränderung der Polymerkonformation bei der Lösung von Salzen	10
2.2.2	Die Ionenassoziation	12
2.2.3	Gelelektrolyte - Konkurrenz vom Polymer und Weichmacher bezüglich der Koordination von Kationen	15
2.2.4	Möglichkeiten zur Verringerung der Ionenassoziation	15
2.3	Mechanismusvorstellungen zum Ladungstransport	17
2.3.1	Der Ladungstransport in konventionellen polymeren Elektrolyten	17
2.3.2	Dynamic bond percolation model	22
2.3.3	Das Modell des freien Volumens	22
2.3.4	Der Ladungstransport in Gelelektrolyten	27
2.4	Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion	34
2.5	Elektrochemische Probleme bei der Anwendung von polymeren Elektrolyten in Lithiumbatterien	36
2.5.1	Die Grenzfläche zwischen Lithium und Polymerelektrolyt	37
2.5.2	Die elektrochemischen Eigenschaften von Ethern bzw. Polyethern	40
2.5.3	Besonderheiten von Gelelektrolyten hinsichtlich der elektrochemischen Eigenschaften	45
<b>3</b>	<b>Gelelektrolyte hergestellt durch Photopolymerisation</b>	<b>54</b>
3.1	Polymerisation und Polymerisationsverlauf	54
3.2	Struktur und Netzwerkdichte	56
3.3	Thermische und mechanische Eigenschaften	59
3.4	Die Ionenassoziation	62
<b>4</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>67</b>
4.1	Präparation der Gelelektrolyte	67
4.1.1	Synthese und Reinigung der Ausgangsstoffe	67
4.1.2	Herstellung der Gelelektrolytfilme durch Photopolymerisation	67
4.2	DSC	68
4.3	Dynamisch-mechanische Analyse	68

4.4	Ramanspektroskopie	68
4.5	Viskosität	69
4.6	Gepulste Feldgradienten NMR (pfg-NMR)	69
4.7	A.c. und d.c. Untersuchungen	70
4.7.1	Leitfähigkeit	70
4.7.2	Überführungszahlen	71
4.7.3	CV	71
4.7.4	Batterietest (Kunststofflaboratorium der BASF-AG)	72
4.8	Dielektrische Spektroskopie und druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen	72
4.9	Positronenlebensdauerspektroskopie	73
4.10	AFM	74
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>76</b>
5.1	Weiterführende Untersuchungen zur Struktur der Gelelektrolytfilme	76
5.1.1	Mikrogele und Morphologie - AFM	76
5.1.2	Dynamisch mechanische Analyse	78
5.1.2.1	Gele mit PC als Weichmacher	78
5.1.2.2	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	79
5.1.3	Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie	81
5.1.3.1	Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG) <sub>4</sub> DVE)	81
5.1.3.2	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	84
5.2	Der Ladungstransport in flüssigen Elektrolyten	87
5.2.1	Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Viskosität und Selbstdiffusion	87
5.2.2	Die Stokesschen Radien	87
5.2.3	Viskosität, Leitfähigkeit, Selbstdiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur	90
5.3	Der Ladungstransport in Gelelektrolyten	92
5.3.1	Dielektrische Eigenschaften von Poly(ethylenglykol) <sub>23</sub> dimethacrylat	92
5.3.2	Die Leitfähigkeit von Gelelektrolyten	93
5.3.3	Die Selbstdiffusion von Weichmacher und Ladungsträgern	100
5.3.3.1	Echodämpfungskurven in Abhängigkeit von der Struktur der Gelelektrolyte	100
5.3.3.2	Die Ladungsträgerbeweglichkeit in Beziehung zur Leitfähigkeit	102
5.3.3.3	Die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion und Leitfähigkeit	105
5.3.3.4	Der Einfluß des Weichmachergehaltes auf die Selbstdiffusion	107
5.3.3.5	Der Einfluß des Comonomergehaltes auf die Selbstdiffusion	109
5.3.3.6	Die Selbstdiffusion in Abhängigkeit von der Molmasse des Weichmachers	111
5.3.4	Ursachen für die Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung	114
5.3.5	Beitrag der Kationen zum Ladungstransport - die kationische Überführungszahl	118
5.4	Leitfähigkeit und freies Volumen	125
5.4.1	Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und freiem Volumen	125

5.4.2	Das Aktivierungsvolumen - druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen	126
5.5	Die elektrochemische Stabilität	129
5.5.1	Entwicklung der Impedanz einer Li/Elektrolyt/Li-Zelle in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung	129
5.5.2	Zyklische Voltammetrie	131
5.5.3	Testung von Gelelektrolyten in Lithium-Ionen Zellen	137
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>142</b>
	<b>Anhang</b>	<b>147</b>

## Abkürzungen

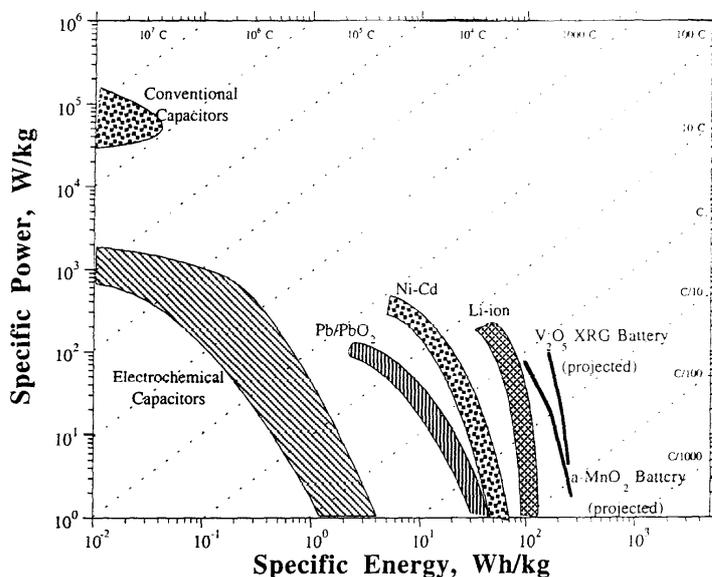
A	Fläche
AFM	atomic force microscopy
AN	Acrylnitril
But-CN	Cyanethyliertes Butanol
BVE	Butylvinylether
CyMA	Cyanomethylmethacrylat
CPMA	Cyclocarbonatopropylmethacrylat
<i>c</i>	Konzentration
<i>D</i>	Diffusionskoeffizient
DB	Doppelbindung
DEC	Diethylcarbonat
DMA	Dynamisch-Mechanische Analyse
DMF	Dimethylformamid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVE	Divinylether
<i>E'</i>	Speichermodul
<i>E''</i>	Verlustmodul
<i>E<sub>A</sub></i>	Aktivierungsenergie nach Arrhenius
EC	Ethylencarbonat
(EG) <sub>n</sub> (CN) <sub>2</sub>	Dicyanethyliertes Ethylenglycol
(EG) <sub>n</sub> DCA	Oligo(ethylenglycol) <sub>n</sub> dicyanessigsäureester
(EG) <sub>n</sub> DMA	Oligo(ethylenglycol) <sub>n</sub> dimethacrylat
(EG) <sub>n</sub> DVE	Oligo(ethylenglycol) <sub>n</sub> divinylether
(EG) <sub>n</sub> DME	Oligo(ethylenglycol) <sub>n</sub> dimethylether
EtO(EG) <sub>3</sub> MA	Ethoxy(triethylenglycol)methacrylat
<i>f</i>	Frequenz
<i>H<sub>R</sub></i>	Haven-Ratio
<i>I</i>	Strom bzw. Stromdichte
<i>I<sub>ex</sub></i>	Austauschstromdichte
<i>I<sub>3</sub></i>	Intensität des o-Ps-Zerfalls
IR	Infrarot-Spektroskopie
MAN	Maleinsäureanhydrid
<i>M</i>	Molmasse
<i>M<sub>c</sub></i>	Mittlere Molmasse der Polymerkette zwischen den Vernetzungspunkten im Polymernetzwerk
Mol%	Mol-Prozent
o-Ps	ortho-Positronium
PALS	Positron Annihilation Lifetime Spektroskopie
PC	Propylencarbonat
PAN	Polyacrylnitril
PEG	Poly(ethylenglycol)
PEO	Poly(ethylenoxid)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PPO	Poly(propylen)oxid
PVC	Polyvinylchlorid
pfg-NMR	pulsed field gradient - NMR
PS	Polystyrol
PVdF	Polyvinylidenfluorid
Ps	Positronium
p-Ps	para-Positronium
<i>Q</i>	Ladungsmenge

$r$	Radius
$R_e$	Durchtrittswiderstand
$R_b$	Bulkwiderstand
$\tan \delta_{max}$	$\tan \delta_{max} = E''/E'$
$t^+$	kationische Überföhrungszahl
$T$	Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_m$	Schmelztemperatur
$T_1$	Transversale Relaxationszeit
TG	(EG) <sub>4</sub> DME
$U_o$	nucleation overpotential
$U_d$	Zersetzungsspannung des Anions
$V_f$	freies Volumen
$V_f^*$	notwendiger Minimalwert des freien Volumens für eine Ortsveränderung
$V_o$	molares Volumen des Polymeren bei $T=T_o$
$\Delta V^*$	scheinbares Aktivierungsvolumen bestimmt über Druck-abhängige Leitfähigkeitsmessungen
VTF	Vogel-Tammann-Fulcher
wt%	Masse Prozent
WLF	Williams-Landel-Ferry
$\alpha$	thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\rho$	Dichte
$\lambda$	Äquivalentleitfähigkeit
$\lambda_{max}$	maximale Wellenlänge
$\sigma$	Leitfähigkeit
$\tau_3$	o-Ps-Lebensdauer
$\eta$	Viskosität

## 1 Polymere Elektrolyte und Lithiumbatterien

Als Antwort auf die wachsende Umweltverschmutzung, bedingt durch steigende Motorisierung, erließ der Bundesstaat Kalifornien vor einigen Jahren ein Gesetz, das die Automobilindustrie verpflichtet, mit Beginn des Jahres 1998 einen bestimmten Anteil von sogenannten „zero-emitting vehicles“ auf den Markt zu bringen. Die „California clean air requirements“ fordern weiter, daß der Anteil dieser Fahrzeuge bis zum Jahre 2003 auf einen Anteil von 10% zu steigern wäre<sup>1</sup>.

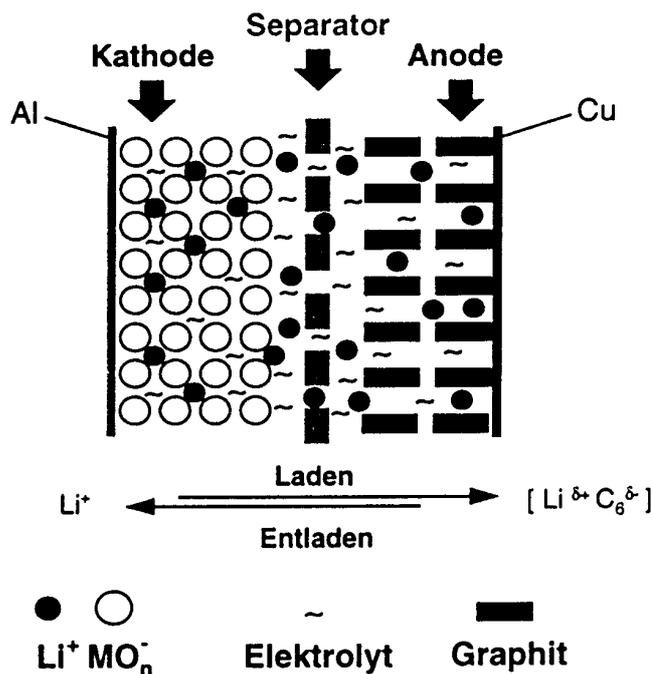
Im Ergebnis dieser Gesetzgebung wurden weltweit hochkarätige Forschungsprogramme zur Entwicklung von Hochleistungsbatterien und Brennstoffzellen für Traktionsbatterien gestartet. Unter den in Frage kommenden Batteriesystemen haben Lithium-Batterien die höchsten Entwicklungspotentiale hinsichtlich der speicherbaren Energie und der Leistungsdichte (Abbildung 1-1).



**Abbildung 1-1**

Ragone-Plot, d. h. Auftragung der Leistungsdichte einer Batterie gegenüber der in ihr speicherbaren Energie, für verschiedene Batteriesysteme, u. a. des Li-Ion-Systems und von Kondensatoren, Ref.2

Der Durchbruch auf dem Weg zur vielmals tiefentladbaren Lithium-Zelle gelang durch die Entwicklung der Lithium-Ionentransfer-Zelle, gelegentlich auch „rocking chair“- , „shuttlecock“- oder „swing“-Zelle oder einfach nur Li-Ionen-Zelle genannt. Beide Elektroden bestehen aus Li-Insertionselektroden, die Anode auf der Basis von Kohlenstoff, die Kathode auf der Grundlage von z.B.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  oder  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ <sup>3</sup> (Abbildung 1-2). Dieses Batteriesystem konnte sich zunächst im Konsumgüterbereich zur Stromversorgung von Laptops, Camcordern oder Handys durchsetzen. Die Verkaufszahlen sind weltweit steigend. Nach Angaben des Osaka National Research Institute<sup>4</sup> wurde im Jahr 1997 ein Umsatzvolumen von 2,1 Billion \$ mit Li-Ionen-Zellen realisiert, das die Umsatzzahlen anderer Batteriesysteme bereits bei weitem übertraf. Trotz dieser rasanten Entwicklung, mit der sich auch ein immenser technologischer Fortschritt verbindet, bestehen Sicherheitsbedenken zum Einsatz der „swing“-Zelle als Traktionsbatterie. Handelsübliche Zellen verwenden als Elektrolyt und Separator eine mit einem flüssigen Elektrolyten auf der Basis von Alkylcarbonaten getränkte Cellgard Membran (poröses Polypropylen), die mechanisch und thermisch wenig belastbar ist. Vom Einsatz polymerer Elektrolyte in wiederaufladbaren Lithiumbatterien verspricht man sich eine entscheidende Verbesserung hinsichtlich des Sicherheitsaspekts, aber auch technologische Vorteile, wie bipolare Fertigungsweise, Vereinfachung der Zellfertigung, etc. .



**Abbildung 1-2**  
 Funktionschema der Lithiumionenzelle,  
 Ref. 30

Unter dem Begriff polymere Elektrolyte werden Lösungen von Salzen in Polymeren, z. B. in Polyethylenoxid (PEO) verstanden. Die elektrische Leitfähigkeit von PEO-Komplexen mit Natriumsalzen wurde erstmals von Wright<sup>5</sup> (1975) beschrieben. Nach Untersuchung einer ganzen Reihe von Alkalimetallsalzkomplexen des PEO schlug Armand<sup>6</sup> 1979 deren Einsatz als polymerer Festelektrolyt in sekundären Lithiumbatteriesystemen vor. Allerdings zeigen Lithiumsalz-Komplexe des PEO nur oberhalb der Schmelztemperatur (ca. 60°C) des Elektrolytsystems technisch relevante Leitfähigkeiten. In den folgenden Jahren wurde intensiv nach Methoden gesucht, vollständig amorphe polymere Elektrolytsysteme zu entwickeln<sup>7,8,9</sup>, mit entsprechender ionischer Leitfähigkeit bereits bei Raumtemperatur. Diese können z.B. durch Vernetzung von amorphem PEO erhalten werden<sup>10</sup>, jedoch ist die Leitfähigkeit im Vergleich zu unvernetzten amorphen PEO-Komplexen geringer. Lösungen von Lithiumsalzen in kammförmigen Polymeren wie Polyphosphazene mit Ethylenoxidseitengruppen<sup>11</sup> oder Copolymeren aus Ethylenoxid und Methylenoxid<sup>12</sup> sind vollständig amorph und weisen eine beträchtliche ionische Leitfähigkeit auf, besitzen aber leider keine Dimensionsstabilität. Neuere Untersuchungen von Watanabe<sup>13</sup> oder Allcock<sup>14</sup> zeigen, daß Elektrolyte aus hochverzweigten Polymeren auf der Basis von Polyethylenoxid im Gegensatz zu den kammartigen Polymeren sehr wohl eine akzeptable mechanische Stabilität bei hoher ionischer Leitfähigkeit aufweisen. Insgesamt ist die Leitfähigkeiten all dieser als konventionelle polymere Elektrolyte bezeichneten Systeme von maximal  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur in Hinblick auf die mittlerweile gestiegenen Anforderungen der Batterieindustrie für eine Anwendung als Elektrolyt und Separator in Lithiumbatterien ungenügend.

Alternative Konzepte wurden entwickelt, so die sogenannten „polymer in salt“-Systeme<sup>15</sup>, mit vorerst mehr akademischer Bedeutung und Gelelektrolyte<sup>16</sup>. Letztere enthalten zusätzlich einen flüssigen Elektrolyten, üblicherweise handelsübliche Batterieelektrolyte auf der Basis von zyklischen und linearen Alkylcarbonaten. Leitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-3}$  S/cm bei Raumtemperatur sind realisierbar. Jedoch wird in der Literatur in Frage gestellt, ob diese Elektrolyte hinsichtlich ihrer chemischen Reaktivität, thermischen Stabilität und elektrochemischen Eigenschaften im Vergleich zu flüssigen Elektrolyten Vorteile besitzen. Im Gegensatz zu konventionellen polymeren Elektrolyten ist die

Verwendung von PEO als Basispolymer nicht zwingend notwendig, alternativ wird der Einsatz von Polyacrylnitril<sup>17,18</sup>, Polymethylmethacrylat<sup>19,20</sup>, Polyvinylchlorid<sup>21</sup> oder Polyvinylidenfluorid<sup>22,23</sup> als Polymermatrix für Gelelektrolyte in der Literatur beschrieben. Die Herstellung erfolgt in der Regel durch das Gießen von Filmen (Casting). Die mechanische Stabilität der so hergestellten Gelelektrolytfilme kann nur für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Elektrolytsystems garantiert werden.

Alternativ können Gelelektrolyte durch vernetzende Polymerisation geeigneter Monomere in Gegenwart von Weichmacher und Leitsalz hergestellt werden. Derartige Materialien sollten ihre mechanische Stabilität bis in den Temperaturbereich der Zersetzung des Polymernetzwerkes bewahren. Pionierarbeit in dieser Richtung leistete die Firma Valence Technology<sup>24,25,26</sup> mit der Entwicklung von Gelelektrolyten, die durch radikalische Polymerisation von Oligoethylenglycolmethacrylaten in Gegenwart einer Lösung von  $\text{LiAsF}_6$  in EC und PC hergestellt wurden. Dieses Verfahren sollte auch aus technologischer Sicht interessant sein, da die Elektrolyte in sehr dünnen Schichten hergestellt werden können, eventuell direkt auf den Elektroden.

In Bezug auf die Entwicklung von Traktionsbatterien auf der Basis von Lithiumbatterien mit polymeren Elektrolyten werden gegenwärtig zwei grundsätzliche Konzepte verfolgt. Das eine Konzept basiert auf Batterien mit metallischem Lithium als Anode und einem konventionellen polymeren Elektrolyt auf PEO-Basis (z. B. M.Armand, M.Gauthier, Hydro-Québec<sup>27</sup>). Der niedrigen Leitfähigkeit konventioneller polymerer Elektrolyte wird dahingehend Rechnung getragen, daß die Betriebstemperatur der Batterie auf Temperaturen zwischen 60 und 100°C festgelegt wird. Durch Zusatz keramischer Partikel mit Korngrößen im Nanometer-Bereich kann die Kristallisationsneigung des PEO eingeschränkt und der kationische Anteil am Ladungstransport deutlich erhöht werden<sup>28</sup>. Dagegen setzt die Mehrheit der japanischen Forschungsaktivitäten auf diesem Gebiet auf die Swing-Zelle in Kombination mit Gelelektrolyten<sup>29</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird der Ladungstransport in Gelelektrolyten untersucht, die durch Photopolymerisation von Oligo(ethylenglykol)<sub>n</sub>dimethacrylaten ((EG)<sub>n</sub>DMA) in Gegenwart von Oligo(ethylenglykol)<sub>n</sub>dimethylethern (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher und dem Leitsalz  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  hergestellt wurden. Diese Arbeiten waren Bestandteil eines BMBF-Forschungsprojektes<sup>30</sup> „Polymere Elektrolyte für wiederaufladbare Lithiumbatterien“ (1994-1999), welches u.a. durch die deutsche Automobilindustrie initiiert wurde. Das Arbeitsprogramm beinhaltete die Synthese, Charakterisierung und Testung von Gelelektrolyten für Li-Ionen-Zellen. Durch Copolymerisation des (EG)<sub>n</sub>DMA mit polaren Comonomeren bzw. durch Verwendung polarer Weichmacher wurde versucht, auf die Polarität des Elektrolytsystems und damit auf den Grad der Ionenassoziation Einfluß zu nehmen. Dazu wurden polare Monomere wie Cyanomethylmethacrylat<sup>34,31</sup> und Cyclocarbonatopropylmethacrylat<sup>35</sup> sowie polare Weichmacher wie cyanethylierte Ethylenglycole<sup>30,33</sup> bzw. Cyanoethylsigssäurester von Ethylenglykolen<sup>35</sup> synthetisiert. Alternativ wurden auch alternierende Copolymere auf der Basis von Maleinsäureanhydrid und Oligo(ethylenglykol)<sub>4</sub>divinylether als Polymermatrix verwendet<sup>34,32</sup>.

Der Diskussion der eigenen Ergebnisse ist eine Übersicht des bisherigen Kenntnisstandes in der Literatur über Mechanismusvorstellungen zum Ladungstransporte in polymeren Elektrolyten vorangestellt. Ausgehend von konventionellen polymeren Elektrolyten auf der Basis von PEO werden Eigenschaftsbeziehungen für Gelelektrolyte herausgearbeitet und die Probleme der Anwendung dieser Materialien als Elektrolyt und Separator in Lithiumbatterien zusammengefaßt.

Der Einfluß struktureller Aspekte auf die elektrochemischen Eigenschaften von Gelelektrolyten wurde in der Literatur bisher nicht oder nur ansatzweise behandelt. Die im Rahmen des erwähnten BMBF-Projektes gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch, daß die Wahl von Monomer und Weichmacher

grundsätzlichen Einfluß auf die Struktur der Gelelektrolyte, ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften hat. Abs. 2.6 faßt die diesbezüglich wichtigsten Ergebnisse zusammen.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufstellung von Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen, die eine gezielte Synthese von Gelelektrolyten mit optimalem Eigenschaftsprofil ermöglichen.

Dazu wurden Untersuchungen zu den elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolyte und zum Ladungstransport wie, die Bestimmung der ionischen Leitfähigkeit mittels Impedanzspektroskopie, die Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmacher mittels  $^7\text{Li}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ -pfg-NMR, die Ermittlung der kationischen Überführungszahlen und die Untersuchung der Lithiumzyklisierbarkeit sowie der elektrochemischen Stabilität der Elektrolyte mittels cyclischer Voltammetrie durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in Zusammenhang mit den thermischen und mechanischen Eigenschaften und der Struktur der Elektrolyte<sup>35,33,34</sup> sowie dem Grad der Ionenassoziation<sup>34,35,36,37</sup> in diesen Elektrolyten diskutiert.

Durch weiterführende Untersuchungen mittels AFM, druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen und Positronenlebensdauerspektroskopie wurde versucht, die bestehenden Kenntnisse zur Makro- und Mikrostruktur der untersuchten Elektrolyte zu vervollständigen und Beziehungen zwischen dem freien Volumen und der ionischen Leitfähigkeit herauszuarbeiten.

Das umfangreiche Datenmaterial in Bezug auf Leitfähigkeit, Diffusionskoeffizienten und Überführungszahlen gestattet es darüber hinaus, in der Literatur häufig diskutierte Probleme in Zusammenhang mit der Messung von Überführungszahlen und hinsichtlich der Korrelation von Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion genauer zu untersuchen.

Auf der Grundlage der elektrochemischen Untersuchungen zur Lithiumzyklisierbarkeit und elektrochemischen Stabilität wird versucht, eine Antwort auf die Frage nach den elektrochemischen Vorteilen von Gelelektrolyten im Vergleich zu den flüssigen Elektrolyten zu geben.

## Literatur

- <sup>1</sup> M.Appleyard, J.of Power Sources, 37 (1992) 189
- <sup>2</sup> B.B.Owens, W.H.Smyrl, J.J.Xu, J.of Power Sources 81-82 (1999) 150
- <sup>3</sup> J.O.Besenhardt, Chemie Ingenieur Technik 10 (1995) 1312
- <sup>4</sup> T.Kodama, H.Sakaebe, J.of Power Sources 81-82 (1999) 144
- <sup>5</sup> P.V.Wright, Br.Polym.J. 7 (1975) 319
- <sup>6</sup> M.B.Armand, J.M.Chabagno, M.Duclot, Second International Meeting on Solid Electrolytes St. Andrews, Scotland, 1978 und M.B.Armand, J.M.Chabagno, M.Duclot in „Fast Ion Transport in Solids“, P.Vashita, J.N.Mundy, G.K.Shenoy eds., New York, 1979
- <sup>7</sup> W.H.Meyer, Adv.Mater. 10 (1998) 439
- <sup>8</sup> H.Cheradame, J.F.LeNest in Polymer Electrolyte Reviews, Bd.1, J.R.MacCallum and C.A.Vincent eds. Elsevier 1987
- <sup>9</sup> J.M.Cowie in Polymer Electrolyte Reviews, Bd.1, J.R.MacCallum and C.A.Vincent eds. Elsevier 1987
- <sup>10</sup> A.Killis, J.F.LeNest, H.Cheradame, Makromol.Chem.Rapid Commun. 1 (1980) 595
- <sup>11</sup> P.M.Blonsky, D.F.Shriver, P.Austin, H.R.Allcock, J.Am.Chem.Soc. 106 (1984) 6854
- <sup>12</sup> C.V.Nicholas, D.J.Wilson, C.Booth, J.R.M.Giles, Br. Polymer J. 20 (1988) 289
- <sup>13</sup> M.Watanabe, T.Endo, A.Nishimoto, K.Miura, M.Yanagida, J.of Power Sources 81-82 (1999) 786
- <sup>14</sup> H.R.Allcock, M.E.Napierala, D.L.Olmeijer, C.G.Cameron, S.E.Kuharcik, C.S.Reed, S.J.M.O'Connor, Electrochimica Acta 43 (1998) 1145
- <sup>15</sup> C.A.Angell, C.Liu, E.Sanchez, Nature 362 (1993) 137
- <sup>16</sup> J.Y.Song, Y.Y.Wang, C.C.Wan, J.of Power Sources, 77 (1999) 183
- <sup>17</sup> F.Croce, F.Gerace, G.Dautzemberg, S.Passerini, G.B.Appetecchi, B.Scrosati, Electrochimica Acta, 39 (1994) 2187

- 
- <sup>18</sup> K.M.Abraham, J.Alamgir, J.Electrochem.Soc. 137 (1990) 1657
  - <sup>19</sup> F.Croce, G.B.Appetecchi, B.Scrosati, Electrochimica Acta, 40 (1995) 991
  - <sup>20</sup> O.Bohnke, G.Frand, M.Rezrazi, C.Rousselot, C.Truche, Solid State Ionics 66 (1993) 105
  - <sup>21</sup> A.M.Sukeshini, A.Nishimoto, M.Watanabe, Solid State Ionics 86-88 (1996) 385
  - <sup>22</sup> T.Gozdz, C.Schmutz, J.M.Tarascon, P.Warren, U.S.Patent 5,418,091
  - <sup>23</sup> T.Gozdz, C.Schmutz, J.M.Tarascon, P.Warren, U.S.Patent 5,456,000
  - <sup>24</sup> R.Huq, R.Koksbang, O.E.Tonder, G.C.Farrington, Electrochimica Acta 37 (1992) 1681
  - <sup>25</sup> R.Huq, G.C.Farrington, Solid State Ionics, 57 (1992) 277
  - <sup>26</sup> I.I.Olsen, J.Barker, R.Koksbang, Solid State Ionics, 83 (1996) 125
  - <sup>27</sup> K.Zaghip, M.Simoneau, M.Armand, M.Gauthier, J. of Power Sources 81-82 (1999) 300
  - <sup>28</sup> G.B.Appetecchi, F.Croce, L.Persi, F.Ronci, B.Scrosati, Electrochimica Acta 45 (2000) 1481
  - <sup>29</sup> K.Tamura, T.Horiba, J. of Power Sources 81-82 (1999) 156
  - <sup>30</sup> BMBF-Abschlußbericht 1999, FK 03 N 3007 B9
  - <sup>31</sup> B.Sandner, A.Weinkauf, A.Reiche, K.Siury, J.Tübke, S.Wartewig, S.Shashkov, Electrochimica Acta 43 (1998) 1263
  - <sup>32</sup> A.Reiche, A.Weinkauf, B.Sandner, F.Rittig, G.Fleischer, Electrochimica Acta, 45 (2000) 1327
  - <sup>33</sup> A.Reiche, R.Sandner, A.Weinkauf, B.Sandner, G.Fleischer, F.Rittig, J.Kärger, Polymer 41 (2000) 3821
  - <sup>34</sup> A.Weinkauf, Dissertation, 1999, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
  - <sup>35</sup> J.Tübke, Dissertation, 1997, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
  - <sup>36</sup> B.Sandner, J.Tübke, A.Werther, R.Sandner, S.Wartewig, S.Shashkov, Electrochimica Acta, 43 (1998) 1563
  - <sup>37</sup> B.Sandner, J.Tübke, S.Wartewig, S.Shashkov, Solid State Ionics 83 (1996) 87

## ***2. Erkenntnisstand über Mechanismusvorstellungen zum Ladungstransport in konventionellen polymeren Elektrolyten und Gelelektrolyten***

### ***2.1 Die Leitfähigkeit polymerer Elektrolyte im Überblick***

Polymere Elektrolyte sind Ionenleiter. Ihre Leitfähigkeit kann daher mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma = \sum z_i n_i \mu_i$$

Gleichung 2-1

Die Leitfähigkeit ist eine summarische Größe. Ihr Wert hängt von der Ladung  $z_i$  (für Lithiumsalze  $z = 1$ ), der Zahl der Ladungsträger  $n_i$  und deren Beweglichkeit  $\mu_i$  ab.

Den Hauptbeitrag zum Ladungstransport in konventionellen polymeren Elektrolyten auf der Basis von PEO leisten die Anionen. Die kationischen Überführungszahlen  $t^+$  liegen bei ca. 0,1. Höhere Überführungszahlen, vergleichbar mit flüssigen Elektrolyten, werden für Gelelektrolyte beschrieben (Tabelle 2-1).

Lösungen von Lithiumsalzen in PEO zeigen auf Grund der partiellen Kristallinität dieser Verbindungen bei Raumtemperatur nur Leitfähigkeiten im Bereich  $10^{-8}$  -  $10^{-7}$  S/cm, erst oberhalb des Schmelzpunktes von PEO werden technisch relevante Leitfähigkeiten  $> 10^{-5}$  S/cm erreicht (Abbildung 2-1). Elektrolyte auf der Basis von vernetztem PEO bzw. von kammförmigen Polymeren mit Ethylenoxidseitengruppen sind vollständig amorph, wie einleitend diskutiert<sup>1,2,3,10</sup>. Mit diesen Materialien werden bei Raumtemperatur höhere Leitfähigkeiten erhalten. Jedoch ist die Leitfähigkeit bei Temperaturen  $> 60^\circ\text{C}$  in der Regel niedriger als bei Elektrolyten auf der Basis von partiell kristallinem PEO (Abbildung 2-1).

Leitfähigkeiten  $> 10^{-5}$  S/cm bei Raumtemperatur werden für Gelelektrolyte beschrieben, also für Materialien, die eine zusätzliche flüssige Komponente im Polymeren enthalten. Diese wird in der Literatur in der Regel als Weichmacher (plasticizer) bezeichnet.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von amorphen konventionellen Elektrolyten und Gelelektrolyten kann mittels VTF- oder WLF-Gleichung, in der Regel aber auch näherungsweise über die Arrheniusgleichung, beschrieben werden (Abbildung 2-1). Aktivierungsenergien für den Ladungstransport ermittelt über die Arrheniusgleichung liegen im Bereich 20 - 40 kJ/mol.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit in polymeren Elektrolyten ähnelt dem für viele schwache Elektrolyte auf der Basis aprotischer Lösungsmittel beschriebenen Verhalten. Häufig liegt das Maximum der Leitfähigkeit im Bereich eines [EO]/[Li] - Verhältnisses von ca. 20 (Abbildung 2-2) was einer ungefähr 1M Lösung entspricht.

In der Praxis wird sowohl für konventionelle Elektrolyte als auch für Gelelektrolyte von entsprechend stark konzentrierten Elektrolytlösungen ausgegangen.

**Tabelle 2-1**

Leitfähigkeit sowie kationische Überföhrungszahlen für verschiedene Elektrolytsysteme, bestimmt über die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger mittels pfg-NMR,  $t^+ = D^+ / (D^+ + D^-)$ , bzw. über eine Gleichstromtechnik (Abs. 4.8.2)

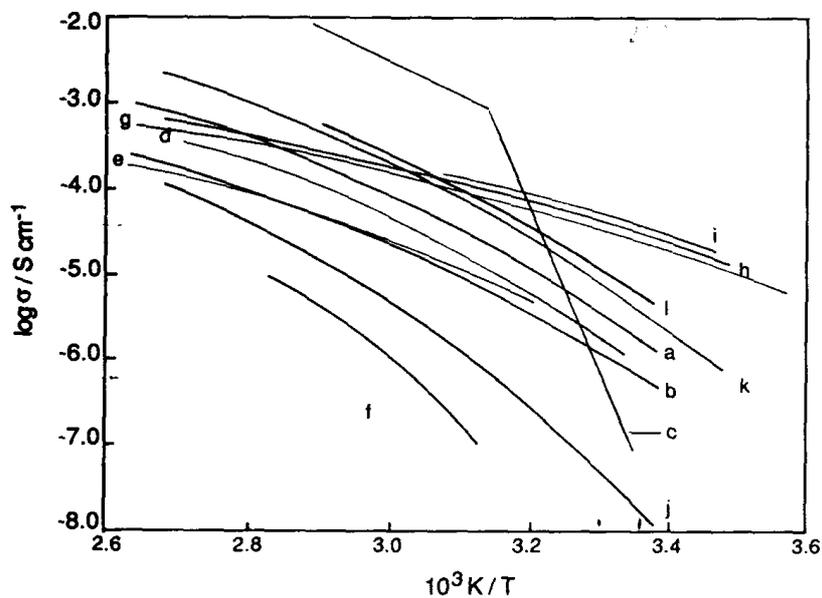
	Salz- konzentration	T [°C]	$\sigma$ [S/cm]	$t^+$	Methode	Quelle
<b><i>Flüssige Elektrolyte</i></b>						
LiPF <sub>6</sub> in EC/ EMC	1 mol/l	25		<b>0,42</b>	NMR	C.Capiglia et al. <sup>4</sup>
LiN(SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> in EC/ EMC	1 mol/l	25		<b>0,48</b>	NMR	
LiBF <sub>4</sub> , in EC/ EMC	1 mol/l	25		<b>0,47</b>	NMR	
LiBF <sub>4</sub> , in PC	4,2% w/w	27	<b>3,1 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,33</b>	NMR	Clericuzio <sup>131</sup>
LiBF <sub>4</sub> , in TG	0,56 mol/kg	27	<b>7,6 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,52</b>	NMR	
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in TG	[EO]/[Li] = 18	40	<b>1,3 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,48</b>	NMR	Hubbard <sup>129</sup>
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in DMF	[EO]/[Li] = 15	35	<b>1,8 10<sup>-2</sup></b>	<b>0,43</b>		
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in PEG-600	[EO]/[Li] = 15	125	<b>2,4 10<sup>-2</sup></b>	<b>0,35</b>	NMR	Boden <sup>128</sup>
LiBF <sub>4</sub> in $\gamma$ -Butyrolacton	1 mol/l	22	<b>7,4 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,38</b>	NMR	K.Hayamizu <sup>6</sup>
<b><i>Konventionelle polymere Elektrolyte</i></b>						
PMEO/ LiPF <sub>6</sub>	[EO]/[Li] = 50	80	<b>1,04 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,14</b>	NMR	S.Arumagam <sup>105</sup>
PPO/ LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	[EO]/[Li] = 18	80	<b>4,0 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,1</b>	NMR	C.Roux <sup>5,93</sup>
PEO <sub>8</sub> LiClO <sub>4</sub> x 10w/o TiO <sub>2</sub>	[EO]/[Li] = 8	45	<b>1 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,5</b>	d.c.	B.Scrosati <sup>188</sup>
<b><i>Gelelektrolyte</i></b>						
Polyether, 45 w% PC, LiBF <sub>4</sub>	4% LiBF <sub>4</sub>	27	<b>3,0 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,12</b>	NMR	Clericuzio <sup>131</sup>
Polyether, 45 w% TG, LiBF <sub>4</sub>	4% LiBF <sub>4</sub>	27	<b>8,9 10<sup>-5</sup></b>	<b>0,53</b>	NMR	
acrylate crosslinked PEO, 80 wt% $\gamma$ -BL*, LiBF <sub>4</sub>	1 mol/kg	25	<b>4,0 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,20</b>	NMR	K.Hayamizu <sup>6</sup>
PVdF-HFP, LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 mol/kg	25			NMR	C.Capiglia et al. <sup>146</sup>
100 wt% 2 EC/ 3 DEC*				<b>0,43</b>		
80 wt% 2 EC/ 3 DEC			<b>7,9 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,46</b>		
70 wt% 2 EC/ 3 DEC			<b>7,1 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,52</b>		
60 wt% 2 EC/ 3 DEC			<b>2,5 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,6</b>		
PVdF-HFP, 60 wt% (EG <sub>11</sub> DME), LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	30:60:10	20	<b>1,2 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,27</b>	d.c.	K.M.Abraham <sup>215</sup>
PAN-PC/EC- LiClO <sub>4</sub>	21:33:38:8	24	<b>1,1 10<sup>-3</sup></b>	<b>0,5</b>	d.c.	Scrosati <sup>7, 210</sup>
PMMA-PC/EC- LiClO <sub>4</sub>	30:19:46,5:4,5	24	<b>7,0 10<sup>-4</sup></b>	<b>0,6</b>	d.c.	
PVC 33 wt%, DBP* 55 wt%, LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,75 mol/kg	60	<b>7,9 10<sup>-5</sup></b>	<b>0,80</b>	d.c.	A.Sukeshini et al. <sup>150</sup>
PVC 50 wt%, DOA 37 wt% *, LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,25 mol/kg	60		<b>0,76</b>	d.c.	

\* DEC - Diethylcarbonat  
 $\gamma$ -BL-  $\gamma$ -Butyrolacton

DBP - Dibutylphthalat  
DOA - Dioctyladipat

Die Wahl des Salzes hat Einfluß auf die Leitfähigkeit. Salze wie  $\text{LiAsF}_6$  oder  $\text{LiClO}_4$  sind in dieser Beziehung Salzen wie  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  oder  $\text{LiBF}_4$  vorzuziehen. Für technische Anwendungen kommen die ersten beiden Salze aus sicherheitstechnischen Gründen jedoch nicht in Frage.  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  wird häufig aus analytischen Gründen verwendet, da sich die Ionenassoziation durch Raman-Spektroskopie untersuchen läßt und die Diffusionskoeffizienten mittels  $^7\text{Li}$ - und  $^{19}\text{F}$ -pfg-NMR bestimmen lassen.  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  und  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  wurden für die Anwendung in polymeren Elektrolyten entwickelt. Beide Salze haben weichmachende Eigenschaften auf das Polymere, in der Regel ist bei Verwendung dieser Salze auch der Grad der Ionenassoziation niedriger, und die Leitfähigkeiten entsprechend höher. Kommerziell konnten sie sich jedoch bisher nicht durchsetzen.

Elektrolyte mit  $\text{LiI}$  als Leitsalz weisen eine vergleichsweise niedrige Leitfähigkeit auf. Da es in Gegenwart von Lithium nicht reduziert werden kann, ist es ein interessanter Kandidat für die Anwendung in Lithiumbatterien und wird z.B. als Elektrolytbestandteil von  $\text{Li-FeS}_2$  Batterien verwendet, die von Peled et al<sup>8</sup> entwickelt werden.

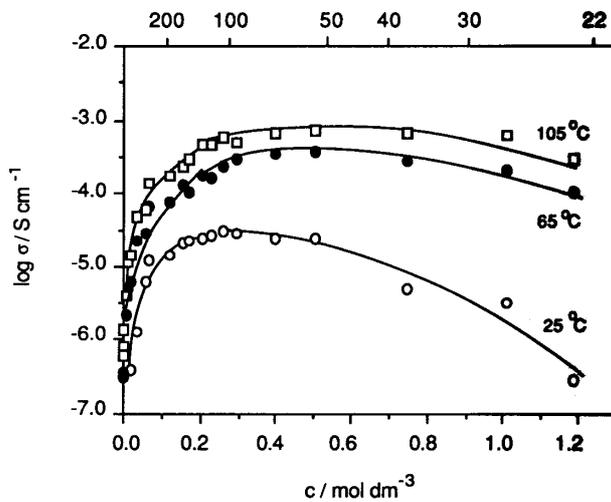


**Abbildung 2-1**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ausgewählter Elektrolytsysteme, Ref.9

Mit amorphen Elektrolytsystemen werden bei Raumtemperatur deutlich höhere ionische Leitfähigkeiten erhalten als mit polymeren Elektrolyten auf der Basis von teilkristallinem PEO (c), deren Leitfähigkeiten oberhalb des Schmelzpunktes von PEO jedoch von allen übrigen Systemen nicht erreicht werden

- |  |   |
|--|---|
| a) $\text{PEO}_8 \text{LiClO}_4$ (amorphous)   | h) $(\text{MEEP})_4 \text{LiCF}_3\text{SO}_3$                           |
| b) oxymethylene-linked $\text{PEO}_{20} \text{LiClO}_4$                                | i) $\text{PEO-PPO-PEO}$ block copolymer with $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ |
| c) $\text{PEO}_{12} \text{NH}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ (partly crystalline)            | j) $\text{PEI}_8 \text{LiClO}_4$  |
| d) $\text{PEO}_8 \text{LiClO}_4$ $\gamma$ -ray crosslinked                             | k) poly(methyl cyanoethyl siloxane) 10wt% $\text{LiClO}_4$              |
| e) $\text{PPO}_9 \text{LiCF}_3\text{SO}_3$   | l) $\text{ABA}$ block copolymer with $\text{PEO}$ grafted chains        |
| f) poly(ethylene succinate) <sub>6</sub> $\text{LiBF}_4$                               | [EO]/[ $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ] = 20                                |
| g) poly(methyloligooxymethylene methacrylate) <sub>18</sub> $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ |   |

**Abbildung 2-2**

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Salzkonzentration für eine Lösung von  $\text{LiClO}_4$  in amorphem vernetzten PEO, Ref.9

Mechanistische Aussagen zum Ladungstransport in polymeren Elektrolyten beruhen im wesentlichen auf der Untersuchung der Ionenassoziation und des Relaxationsverhaltens des Polymeren im Vergleich zu dem der Ladungsträger und weiterhin auf Leitfähigkeitsmessungen, Überföhrungszahlmessungen sowie der Ermittlung der Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger und des Polymeren (niedermolekulares PEO) bzw. des Weichmachers. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über den derzeitigen Erkenntnisstand. Die Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger ist in polymeren Elektrolyten oft nur mit Einschränkungen gegeben, auf dieses Problem wird zum Verständnis der weiteren Ausführungen in Abs. 2.4 eingegangen.

## 2.2 Zur Löslichkeit von Salzen in Polyethern

Haupttriebkraft für die Dissoziation von Salzen in PEO ist die Koordination der Kationen an die elektronegativen Sauerstoffatome.

Andere Polymere mit elektronegativen Atomen sind als Lösungsmittel für Salze ebenfalls denkbar (Polysulfide, Polyimide, Polypropylenoxid,...). Das Optimum bezüglich der Sequenz der Sauerstoffatome und der Elektronegativität liegt bei PEO<sup>10</sup>.

Anionen werden von den üblicherweise für polymere Elektrolyte verwendeten Polymeren nicht solvatisiert. Geeignete Salze für polymere Elektrolyte sollten daher große Anionen mit hoher Ladungsdelokalisation besitzen.

### 2.2.1 Veränderung der Polymerkonformation bei der Lösung von Salzen

Kristallines PEO bildet eine Helixstruktur mit 3,5 Ethylenoxid-Einheiten pro Windung der Helix<sup>11</sup>. Die möglichen Rotationen über die CH<sub>2</sub>-O, O-CH<sub>2</sub> und CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Bindungen sind *trans* (*T*) (CC-OC), *trans* (CO-CC) und *gauche* (*G*) (OC-CO)<sup>12</sup>, also *TTG*<sup>13,14</sup>.

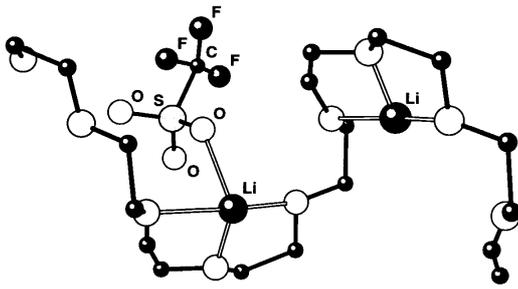
Beim Schmelzen von PEO wechselt ein Teil der *gauche* in *trans* Konformation<sup>15</sup>, angezeigt durch Ausbildung einer IR-aktiven CH<sub>2</sub>rocking-Schwingung bei 990 cm<sup>-1</sup>. Diese Umlagerung führt zu einer Streckung der Polymerkette gefolgt von einer sukzessiven Zerstörung der Helixstruktur des PEO<sup>15</sup>.

Kristalline PEO-Salz-Komplexe besitzen eine dem kristallinen PEO ähnliche Struktur mit einer *TTG*-Konformation, wobei ein Teil der *gauche*-Konformation invers ist, *gauche* (-) (*G*)<sup>16,17</sup>. Damit hat die resultierende Helix einen größeren inneren Radius. Z. B. wurde für verschiedene NaX (PEO)<sub>4,5</sub>-Komplexe mit X = Br, I, SCN, BF<sub>4</sub> eine *TTG TTG'*-Konformation für die PEO-Einheit gefunden<sup>15</sup>. Bruce et al.<sup>17</sup> geben eine *TTG TTG TTG'*-Konformation für verschiedene 3:1-Komplexe an.

Die Bildung von PEO-Salz-Komplexen ist im Raman-Spektrum in der Regel durch Ausbildung einer starken Bande bei 870 cm<sup>-1</sup> angezeigt (metal-oxygen breathing mode). Wenn für die Herstellung polymerer Elektrolyte von amorphem PEO ausgegangen wird, bildet sich die IR aktive CH<sub>2</sub>rocking-Bande bei 990 cm<sup>-1</sup> (*trans*-Konformation, amorphes PEO) zurück<sup>15</sup>. Die Aufklärung der detaillierten Struktur einiger kristalliner stöchiometrischer Verbindungen gelang durch Kombination röntgendiffraktometrischer Pulveraufnahmen mit Monte Carlo Simulationsverfahren<sup>17,73,18</sup>.

Kationen werden grundsätzlich im Inneren der Polymerhelix koordiniert<sup>17</sup>. Die Koordinationszahl des Kations hängt von dessen Radius und Ladung ab, ist für Ca<sup>2+</sup>-, Sr<sup>2+</sup>- und Ba<sup>2+</sup>-Kationen wesentlich größer als für kleinere Kationen wie Li<sup>+</sup> oder Mg<sup>2+</sup>. Mittels IR-spektroskopischen Untersuchungen<sup>19,15</sup> (Verschiebung der COC antisymmetric stretching mode bei 1106 cm<sup>-1</sup> in Abhängigkeit vom Salzgehalt) sowie Festkörper-NMR-Untersuchungen<sup>20,21,22</sup> wurden bei vergleichbaren Salzkonzentrationen für Lösungen von Magnesium- und Lithiumsalzen in PEO neben koordiniertem auch unkoordiniertes PEO nachgewiesen, nicht aber für Lösungen von Salzen mit größeren Kationen wie La<sup>3+</sup>.<sup>15,20</sup>

In höherkonzentrierten Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in PEO gehören Sauerstoffatome der Anionen zur Koordinationsphase des Kations, wie in Abbildung 2-3 schematisch dargestellt. Ein Li<sup>+</sup>-Kation wechselwirkt mit 3 O-Atomen des PEO und einem O-Atom aus der SO<sub>3</sub>-Gruppe des Anions<sup>20</sup>. In der stöchiometrischen Verbindung PEO<sub>3</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (aber auch PEO<sub>3</sub>NaClO<sub>4</sub>, PEO<sub>4</sub>KSCN und PEO<sub>4</sub>RbSCN) gehören, wie von Bruce et al. nachgewiesen<sup>17,23,24</sup> jeweils 2 Anionen zur Koordinationsphäre des Kations. Jedes CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Anion verbindet zwei benachbarte Li<sup>+</sup>-Kationen. Die Anionenplätze liegen innerhalb der Dimension der Helix. Ragen wie bei CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> und insbesondere N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> und C(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup> anionische Gruppen in den Raum zwischen den Ketten, wird in der Regel ein niedrigerer Kristallisationsgrad für PEO gefunden<sup>17</sup>.



**Abbildung 2-3**  
Schematische Darstellung der Solvation von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  durch PEO, (Ref.20)

Die Koordination der Kationen an das Polymere ist verbunden mit einer deutlichen Verringerung der Polymersegmentbeweglichkeit, deren Ursache i. a. in der Ausbildung von sogenannten Kationenbrücken, also der gleichzeitigen Wechselwirkung eines Kations mit mehreren Polymerketten gesehen wird<sup>25,26</sup>. Dagegen sprechen Untersuchungen von Ward<sup>27</sup> und von Bruce<sup>28</sup>. Ward et al.<sup>27</sup> wiesen durch NMR-Untersuchungen nach, daß die kritische Molmasse von PEO, ab der das Transportverhalten des Polymeren durch Verhakungen bestimmt wird, unabhängig von der Konzentration des Salzes ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ) ist, was bei Existenz von Kationenbrücken nicht zu erwarten wäre. Im Ergebnis von Kristallstrukturuntersuchungen an kristallinen und stöchiometrischen Verbindungen des PEO (Bruce<sup>17,18,28,29</sup>) kann die gleichzeitige Wechselwirkung eines Kations mit mehreren Polyetherketten ausgeschlossen werden. Ferner konnte im Fall von PEO- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  Elektrolyten durch IR-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen werden, daß die Nahordnung des Kristalles im amorphen Polymeren erhalten bleibt<sup>29</sup>. Bruce<sup>17</sup> führt die Verringerung der Polymersegmentbeweglichkeit auf die beobachtete gleichzeitige Wechselwirkung von einem Anion mit zwei Kationen zurück, die auf die Polymersegmente einer Polymerkette verbrückend wirkt. Das würde auch erklären, warum die interne Flexibilität von oligomeren Ethylenoxiden mit  $n < 4$  nur wenig durch die Gegenwart eines Salzes beeinflusst ist (Brillouin-correlation-Spektroskopie<sup>25,76</sup>). Es wird angenommen, daß die  $(\text{EG})_n\text{DME}$  mit  $n < 4$  jeweils nur mit einem Kation wechselwirken können<sup>25,26</sup>.

Experimentelle Befunde für die Verringerung der Polymersegmentbeweglichkeit bei Lösung eines Salzes in PEO sind:

- die Erhöhung der Glasübergangstemperatur des Polymeren mit steigendem Salzgehalt
- die Verschiebung des für die Flexibilität der Polymerkette empfindlichen D-LAM (disordered longitudinal acoustic) mode im Raman-Spektrum (ca.  $239\text{-}265\text{ cm}^{-1}$ ) zu höheren Wellenzahlen<sup>30,31</sup>.
- Verringerung der Zwischenkettenabstände und Ausbildung von Strukturen höherer Ordnung und Erniedrigung der Segmentbeweglichkeit der Polymerketten, angezeigt durch Neutronenbeugungsexperimente und quasi-elastische Neutronenstreuung<sup>32</sup>. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wird geschlußfolgert, daß der Zwischenkettenabstand in Abhängigkeit von der Salzkonzentration zwischen 4 und  $7\text{ \AA}$  variiert<sup>32</sup>
- die Verbreiterung der  $^1\text{H-NMR}$  Signale des Polyethers in der Festkörper-NMR<sup>20,21</sup>
- Erhöhung der Dichte<sup>33,34</sup>
- positive Entropieeffekte verbunden mit der Ionenassoziation<sup>31</sup> (siehe Abs. 2.2.2)

Es kann zusammengefaßt werden: Die Lösung von Salzen ist verbunden mit der Reduzierung der Polymersegmentbeweglichkeit sowie Veränderungen der Polymerkonformation. Die mit der

Komplexierung der Kationen verbundene Strukturbildung führt zu einer Abnahme der Entropie des Systems, demgegenüber steht ein Entropiegewinn durch die Zerstörung des Kristallgitters. Energetisch gesehen, muß die Gitterenergie des Salzes durch die bei Komplexierung der Kationen freiwerdende Enthalpie kompensiert werden, Polyether sind in der Lage, eine Vielzahl von Kationen zu komplexieren. Damit die freie Energie für die Lösung des Salzes  $\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$  negativ wird, sollten zu lösende Salze eine möglichst niedrige Gitterenergie aufweisen.

### 2.2.2 Die Ionenassoziation

Auf Grund der unvollständigen Koordination der Kationen durch das Polymere, die eine Wechselwirkung der Kationen mit den Anionen zuläßt (s. Abs. 2.2.1) sowie bedingt durch die niedrige Dielektrizitätskonstante von PEO ( $\epsilon' \approx 8$ ) bzw. PPO ( $\epsilon' \approx 5$ ) und die Unfähigkeit des Polymeren, Anionen zu solvatisieren, wird in polymeren Elektrolyten keine vollständige Dissoziation erreicht. In Abhängigkeit von der Salzkonzentration wird die Bildung von Ionenpaaren und auch höheren ionischen Aggregaten beobachtet. Da die Komplexierung der Kationen durch das Polymere nicht zur Ausbildung einer Solvathülle im klassischen Sinne führt, sind die gebildeten Ionenpaare im wesentlichen als Kontaktionenpaare aufzufassen<sup>35</sup>. Fish et al.<sup>36</sup> konnte für Lithiumperchlorat, gelöst in (EG)<sub>4</sub>DME, auf der Grundlage UV-spektroskopischer Untersuchungen und Messungen der Dielektrizitätskonstante Ionenpaarabstände zwischen 5,8 und 7,8 Å bestimmen, die allerdings etwas größer sind als für Kontaktionenpaare zu erwarten. Auf einen gewissen Grad an Solvationsphäre für die Kationen durch Koordination an den Polyether deuten auch die Ergebnisse druckabhängiger Leitfähigkeitsmessungen<sup>122</sup>. Die im Ergebnis dieser Messungen extrapolierten kritischen Volumina  $V_f^*$  sind größer als die Atomvolumina der Kationen (Abs. 2.3.3).

Zur Untersuchung der Ionenassoziation in Elektrolytsystemen kommen prinzipiell elektrochemische und schwingungsspektroskopische Techniken in Frage<sup>37</sup>. Die Solvation von Salzen in Polyethern wird im allgemeinen durch IR- und insbesondere Raman-Spektroskopie untersucht, häufig durch Analyse der Spektren von Lösungen von Alkalimetalltrifluormethylsulfonaten, da sich am Beispiel des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ -Anions die Ionenassoziation besonders gut an Hand der  $\nu_{\text{SO}_3}$ -Bande studieren läßt. Diese spaltet in Abhängigkeit von der Salzkonzentration in charakteristischer Weise auf. Nach Bandenerlegung lassen sich die Konzentration freier Anionen, der Ionenpaare und höherer Assoziate bestimmen<sup>38,39</sup>.

Weitere charakteristische Veränderungen der Raman-Spektren von PEO beim Lösen von Alkalimetallsalzen sind:

- a) Aufspaltung der  $\delta_s(\text{CF}_3)$  Deformationsschwingung ( $760 \text{ cm}^{-1}$ ) analog zur  $\nu_{\text{SO}_3}$ -Bande<sup>40</sup>
- c) Auftreten einer Bande bei  $870 \text{ cm}^{-1}$  (metal-oxygen breathing mode), in Zusammenhang mit der Bildung symmetrischer  $\text{LiO}_x$ -Komplexe<sup>41</sup>. Auch diese Bande kann in der Regel zur Analyse der Ionenassoziation herangezogen werden<sup>41</sup>.

Auch  $^7\text{Li}$ - und  $^{23}\text{Na}$  Festkörper-NMR-Untersuchungen<sup>20,42</sup> deuten darauf hin, daß die Kationen in polymeren Elektrolyten in zweierlei Umgebungen vorliegen müssen, einerseits koordiniert an das Polymere und andererseits als Bestandteil von Ionenclustern.

Experimentelle Befunde sind:

- Ionenpaarung und Ionenassoziation nehmen mit steigender Salzkonzentration zu<sup>30,31</sup>
- Ionenpaarung und Ionenassoziation nehmen mit steigender Temperatur ab Erreichen der Glasübergangstemperatur des Polymeren, wie in Abbildung 2-4 dargestellt für Lösungen von

Perchlorat- und Triflatsalzen von  $\text{Na}^+$  und  $\text{Li}^+$  in PEO und PPO<sup>35</sup>, sprunghaft zu. Unterhalb des Glasübergangs ist die Ionenassoziation wenig temperaturabhängig, und ca. 80% der Anionen sind „frei“. Bei Temperaturen oberhalb 340 K beobachtete Fontanella<sup>43</sup> eine Ausfällung von Natriumsalzen aus PPO-Lösungen (Siehe auch Ref. 44;45,46). Der Effekt ist nur bei hohen Salzkonzentrationen zu beobachten und ist abhängig von der Stärke der Ion-Ion- und Ion-Polymer-Wechselwirkungen. Die Ionenassoziation ist wenig temperaturabhängig für  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$  Komplexe oder  $\text{M}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]_2\text{PEO}_n$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ <sup>47</sup>.

- Nach detaillierten thermodynamischen Analysen von Schantz<sup>31</sup> ist die Ionenassoziation, d. h. die Reaktion  $\text{M}^+ + \text{A}^- \rightarrow \text{MA}$  in polymeren Elektrolyten begleitet von einer relativ hohen positiven Entropieänderung (Tabelle 2-2)

**Tabelle 2-2**

Änderung thermodynamischer Größen bei der Lösung verschiedener Salze in PPO<sup>31</sup>

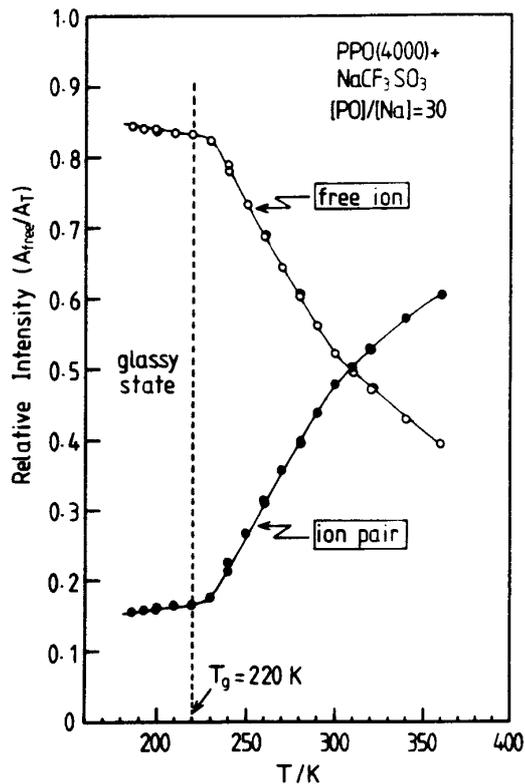
	$G$ [kJ/mol ]°	$\Delta H^\circ$ [kJ/mol ]°	$T\Delta S^\circ$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]°	$K_A$ [dm <sup>3</sup> /mol]
$\text{NaCF}_3\text{SO}_3\text{-PPO}^*$	26 ±5	4 ±8	100 ±40	4±3 10 <sup>4</sup>
$\text{LiClO}_4\text{-PPO}^*$	-22 ±5	13 ±8	120 ±40	9±5 10 <sup>4</sup>

- Nach Olender und Nitzan<sup>48,49</sup> ist die Ionenassoziation druckabhängig und nimmt mit steigendem Druck ab. Für  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{-PPO}$  Komplexe ( $\text{O}/\text{M} = 32/1$ ) verdoppelt sich die Zahl der „freien“ Ionen wenn der Druck von 1 bar auf 3 kbar steigt. Zur Erklärung wird angenommen, daß die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels mit steigendem Druck steigt und der effektive Radius solvatisierter Ionen abnimmt.
- Die Assoziationskonstante  $K_A = [\text{MA}] / [\text{M}^+][\text{A}^-]$  ist abhängig von der Molmasse des Polymeren und nimmt mit steigender Molmasse von PEO ab<sup>50</sup>.

Die Zunahme der Ionenassoziation in Polyethern mit steigender Temperatur läßt sich qualitativ mit den von Bernson et al.<sup>15,51</sup> diskutierten Konformationsveränderungen des PEO verbunden mit der sukzessiven Zerstörung seiner Helixstruktur erklären. Damit einhergehend sinkt die Fähigkeit des Polymeren, Kationen gegen die Ladung der Anionen abzuschirmen, und die Dielektrizitätskonstante von PEO und PPO sinkt ab, wie Fontanella et al.<sup>52</sup> nachwiesen. Ein Anstieg der Ionenassoziation mit steigender Temperatur ist in der Literatur auch für andere Elektrolytsysteme beschrieben. Jedoch wäre auf der Grundlage der Theorien für schwache Elektrolyte nach Bjerrum, Fouss sowie Denison und Ramsey eher eine Verminderung der Ionenassoziation mit steigender Temperatur zu erwarten. Die mit der Ionenassoziation verbundene Entropieänderung kann damit erklärt werden, daß die durch die Koordination der Kationen an die EO-Gruppen des Polymeren bedingte Strukturbildung (Abs. 2.2.1) wieder aufgehoben wird.

Der vergleichsweise höhere Grad an Ionenassoziation bei Polyethern niedriger Molmasse ( $n < 4$ ) ist sicherlich damit zu erklären, daß die Abschirmung der Kationen gegen die Ladung der Anionen in diesen Verbindungen weniger effektiv ist als in höhermolekularem PEO.

Nach R. Olender und A. Nitzan<sup>48,49</sup> lassen sich Solvataion und Dissoziation von Salzen in Makromolekülen thermodynamisch als Funktion von Temperatur, Druck und Lösungsmitelegenschaften beschreiben. Basis der Überlegungen ist ein Gittermodell, daß die durch die Ionenassoziation hervorgerufenen Entropieveränderungen, die Wechselwirkung der Polymerketten mit den Kationen, kurzreichweitige dielektrische Wechselwirkungen sowie die Molmassenabhängigkeit der Assoziationskonstante berücksichtigt.

**Abbildung 2-4**

Gehalt an freien Anionen und Ionenpaaren in einer Lösung von NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in PPO (4000), [PO]/[Na]=30, berechnet durch Analyse des Intensitätsverhältnisses der Teilbanden der  $\nu_{SO_3^-}$  Schwingung im Raman-Spektrum (Ref.35)

Neben spektroskopischen Methoden sollte sich die Ionenassoziation prinzipiell auch auf der Grundlage von Leitfähigkeitsmessungen untersuchen lassen<sup>37,53</sup>. Eine Auswertung von konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen nach Fuoss und Accascina<sup>53,54</sup> deutet im Ergebnis ebenfalls auf einen hohen Grad an Ionenassoziation hin. Jedoch stimmen die experimentellen Befunde nicht mit den auf der Grundlage schwingungsspektroskopischer Messungen ermittelten Werten überein. Eine bessere, jedoch noch keineswegs befriedigende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen beider Methoden fanden Stevens et al.<sup>55</sup>, wenn die konzentrationsabhängigen Leitfähigkeitsmessungen nach Denison und Ramsey ausgewertet wurden. Dies erklären die Autoren damit, daß bei dem verwendeten mathematischen Ansatz von Kontaktionenpaaren und nicht von lösungsmittelseparierten Ionenpaaren wie bei Fuoss ausgegangen wird. Wie bereits weiter oben diskutiert, läßt sich die Theorie der schwachen Elektrolyte nicht ohne weiteres auf polymere Elektrolyte übertragen. Nach Ramanspektroskopischen Untersuchungen ist davon auszugehen, daß die Ionenassoziation prinzipiell mit steigender Salzkonzentration zunimmt (s.o.). Da die Dielektrizitätskonstante in polymeren Elektrolyten ebenfalls mit steigender Salzkonzentration ansteigt ( $\epsilon_{PPG} = 4,2$ ,  $\epsilon_{(PPG)11-LiCF_3SO_3} = 15,5$ , Ref.55), wird zumindestens bei niedrigeren Salzkonzentrationen ( $100 > [EO]/[Li] > 20$ ) bis zum Erreichen der Salzkonzentration für das Leitfähigkeitsmaximum in Abbildung 2-2 eine Abnahme der Ionenassoziation durch Redissoziation erwartet, was aber experimentell nicht bestätigt werden konnte.

### **2.2.3 Gelelektrolyte - Konkurrenz von Polymer und Weichmacher bezüglich der Koordination von Kationen**

In Gelelektrolyten ist die Löslichkeit des Salzes bzw. die Ionenassoziation insbesondere von den Lösungsmittleigenschaften der flüssigen Komponente, also des Weichmachers, abhängig.

So stellten Forsyth et al.<sup>56</sup> bei der Untersuchung von Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in Polyethern weichgemacht mit PC, DMF oder  $(\text{EG})_4\text{DME}$  fest, daß diese Lösungsmittel einen unterschiedlichen Einfluß auf die Ionenassoziation in Polyethern haben. Mit steigendem  $(\text{EG})_4\text{DME}$ -Gehalt nimmt die Ionenassoziation zu, während sie bei Zusatz von DMF sinkt. PC führt erst in höheren Konzentrationen zu einem Absinken der Ionenassoziation<sup>57</sup>. Ursache für das unterschiedliche Verhalten sind einerseits die unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Weichmacher ( $\text{PC} > \text{DMF} > (\text{EG})_4\text{DME}$ ) und weiterhin deren unterschiedliche Koordinationsfähigkeit für Kationen ( $\text{DMF} > \text{PEO} > (\text{EG})_4\text{DME} > \text{PC}$ ) im Vergleich zum Polymer. Fish et al.<sup>58</sup> wiesen mittels IR-Spektroskopie nach, daß in  $\text{LiClO}_4$ -haltigen Lösungen, bestehend aus  $(\text{EG})_4\text{DME}$  und PC bzw. PEO und PC, die Kationen auch bei hohen PC Konzentrationen an den Ethylenoxid-Einheiten komplexiert verbleiben, d. h. die Abnahme der Ionenassoziation im Fall von PC ist auf dessen hohe Dielektrizitätskonstante zurückzuführen. Bei Zugabe von DMF werden die Kationen bevorzugt an DMF gebunden und sind damit auch auf Grund von dessen vergleichsweise hohen Dielektrizitätskonstante effektiver gegen die Ladung der Anionen abgeschirmt, wodurch die Ionenassoziation ebenfalls sinkt (ähnliche Ergebnisse siehe auch Ref.59).

Im Gegensatz zu Gelelektrolyten auf der Basis von PEO ist die Wechselwirkung der Kationen mit dem Polymeren im Vergleich zum Weichmacher bei Gelelektrolyten auf der Basis von PAN und PMMA<sup>60</sup> sehr gering. Nach Wang et al.<sup>61</sup> nimmt die Stärke der Wechselwirkung der Kationen mit dem Polymerem und dem Weichmacher in folgender Reihenfolge ab  $\text{DMF} > \text{PC} > \text{PAN}$ . Nach Untersuchungen von Frech et al.<sup>62</sup> müssen in Gelelektrolyten auf der Basis von PAN mit PC als Weichmacher folgende Wechselwirkungen für die Kationen angenommen werden: Ein Li-Kation wechselwirkt mit 3 O-Atomen des PC, mit einem O-Atom des Anions ( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ) und schwach mit der  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe des PAN, d. h. bei Verwendung von DMF und PC als Weichmacher in Gelelektrolyten auf der Basis von PAN wird das Salz durch den Weichmacher solvatisiert und der Ladungstransport sollte somit weitestgehend in Zusammenhang mit der flüssigen Phase zu sehen sein.

### **2.2.4 Möglichkeiten zur Verringerung der Ionenassoziation**

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Ionenassoziation ist die Synthese von Anionen mit höherer Ladungsdelokalisation. So kann die Assoziationskonstante von  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$  in Dimethylsulfoxid durch sukzessive Substitution der H- durch F-Atome kontinuierlich herabgesetzt werden, wie Untersuchungen von Barthel et al. zeigen<sup>63</sup>. Durch Einbau von elektronegativen Substituenten, in diesem Fall von Fluoratomen, wird die Ladungsdichte an den die Ladung tragenden Gruppen oder Atomen des Anions erniedrigt. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurden elektrochemisch stabile Salze wie Lithium-bis [3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O]-borate<sup>64</sup> oder Lithium-bis-[tetrafluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O]-borate<sup>65</sup> für die Anwendung in Batterieelektrolyten entwickelt.

Salze mit großen Anionen wie  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  und  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  weisen nicht nur eine hohe Ladungsdelokalisation auf, sondern unterstützen durch die Ermöglichung von Rotationsbewegungen um die zentralen S-N- bzw. S-C- Bindungen die Segmentbewegung des Polymers und üben auf dieses somit einen weichmachenden Effekt aus. Im Vergleich zur Lösung von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in PEG

weist die vergleichbare Lösung von  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  einen deutlich niedrigeren Grad an Ionenassoziation auf<sup>90</sup>. Für Lösungen verschiedener  $\text{M}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]_2$  mit  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  wird zwar Ionenpaarbildung beschrieben. Jedoch ist die Ionenassoziation wenig temperaturabhängig<sup>47</sup>. Die Lösungen von Salzen in Oligoethylenglykolen mit OH-Endgruppen zeigen im Vergleich zu den mit Methylendgruppen versehenen Oligoethylenglykolen einen deutlich niedrigeren Grad an Ionenassoziation<sup>66,67</sup>. Ursache sind die Wechselwirkungen der OH-Endgruppen mit den Anionen. OH-endgruppenhaltige Verbindungen sind aus Gründen der elektrochemischen Stabilität in Lithiumbatterien unerwünscht. Der gleiche Effekt sollte aber auch durch Einführung elektronenziehender Gruppen in Weichmacher oder Polymer erreicht werden, überdies sollte diese Maßnahme eine Reduzierung der Beweglichkeit der Anionen im polymeren Elektrolyten zur Folge haben und somit eine Erhöhung des Anteils der Kationen am Ladungstransport bewirken.

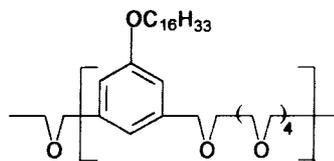
### 2.3 Mechanismusvorstellungen zum Ladungstransport

#### 2.3.1 Der Ladungstransport in konventionellen polymeren Elektrolyten

Erste Mechanismusvorstellungen von Armand<sup>68</sup> et al. gingen dahin, daß der Ladungstransport in polymeren Elektrolyten rein kationischer Natur ist und durch die Helix des PEO verläuft. Ein hauptsächlich kationischer Ladungstransport ist in Hinblick auf die potentielle Anwendung polymerer Elektrolyte in Lithiumbatterien gewünscht.

Später zeigte sich, daß der Hauptteil des Ladungstransportes durch die Anionen getragen wird. Zudem wurde, wie bereits diskutiert, durch schwingungsspektroskopische Untersuchungen nachgewiesen, daß die Polymerhelix beim Schmelzen des kristallinen PEO sukzessive zerstört wird, jedoch eine nennenswerte, technisch relevante Leitfähigkeit erst oberhalb des Schmelzpunktes von PEO erreicht wird.

Neuere Untersuchungen gehen davon aus, daß der Kationentransport tatsächlich durch das innere der PEO-Helix erfolgt und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Übergang der Kationen von einem „Tunnel“ zum anderen ist. Basis dieser Überlegungen sind die bereits erwähnten Kristallstrukturuntersuchungen von Bruce et al.<sup>28</sup>, nach denen Kationen grundsätzlich im Inneren der Polymerhelix koordiniert sind und diese Strukturen, zumindest was die Nahordnung angeht, im amorphen Zustand beibehalten werden. Das würde bedeuten, daß der amorphe Zustand nicht optimal für den Kationentransport sein kann, und eine höhere Ordnung der Ketten einen deutlichen Leitfähigkeitsanstieg bewirken sollte<sup>28</sup>. Auch dafür gibt es mittlerweile experimentelle Hinweise: Wright et al.<sup>69</sup> synthetisierten flüssigkristalline Polymerelektrolyte mit folgender Strukturformel



Die aliphatischen Seitenketten bilden flüssigkristalline Phasen in Gegenwart von Lithiumsalzen, die zur Helixanordnung von Segmenten der Polyether-Hauptkette führen. Letztere solvatisieren das Salz ( $\text{LiClO}_4$ ). In diesen zweidimensionalen Strukturen werden überraschend hohe Lithiumionenleitfähigkeiten erreicht ( $10^{-4} \text{ S/cm}$  bei  $40^\circ\text{C}$ ). Daneben konnten Golodnitsky et al.<sup>70</sup> zeigen, daß die Leitfähigkeit von auf PEO basierenden Elektrolyten durch Strecken der Ketten erhöht werden kann. In Zusammenhang mit der Theorie von Bruce können auch Ergebnisse eigener Untersuchungen<sup>71, 72</sup> zu den kationischen Überföhrungszahlen  $t^+$  von PEO-Li-Komplexen bzw. polymeren Elektrolyten auf der Basis von PMMA-PEO-Copolymeren verstanden werden, bei denen ein drastischer Anstieg der kationischen Überföhrungszahl bei Erniedrigung der Meßtemperatur unter den Schmelzpunkt des PEO festgestellt wurde, so steigt  $t^+$  bei der Kristallisation von PEO-Li-Elektrolyten von 0,2 auf Werte um 0,5.

Man nimmt an, daß die Aktivierungsenergie für einen Ladungstransport in „Tunneln“ vergleichsweise gering sein sollte. Entsprechend hoch ist das wissenschaftliche Interesse an einer kürzlich von Bruce et al.<sup>73</sup> entdeckten Kristallform des  $\text{PEO}_6 \text{LiAsF}_6$ . Diese Verbindung kristallisiert in einer Struktur, bei der die Kationen in Reihen angeordnet sind, die von zwei einen Zylinder bildenden PEO-Ketten eingeschlossen sind. Die Anionen sind zwischen den Polymerzylindern angeordnet, wodurch keine direkte Wechselwirkung mit den Kationen möglich ist. Die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindung werden gegenwärtig geprüft.

Da eine nennenswerte Leitfähigkeit erst oberhalb des Glasübergangs amorpher polymerer Elektrolyte gemessen wird, wurde geschlußfolgert, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit an die Beweglichkeit der Kettensegmente des Polymeren gekoppelt sein muß. Den experimentellen Beweis lieferten z. B. dielektrische Messungen<sup>74</sup> (Vergleich der Aktivierungsvolumina für die  $\alpha$ -Relaxation in PPO und die Leitfähigkeit in PPO-Elektrolyten), Vergleich von struktureller- und dielektrischer Relaxation<sup>75</sup> ( $\tau_c \approx \tau_\sigma$ ), schwingungsspektroskopische und Brillouin-scattering Untersuchungen<sup>76</sup> (Abbildung 2-5) sowie die Messung der Linienbreite in der Festkörper-NMR und NMR-Relaxationszeitmessungen<sup>20,77,78</sup> (Vergleich der Korrelationszeiten mit der Polymerrelaxation). Angell<sup>79</sup> klassifiziert Elektrolyte nach dem sogenannten „decoupling index“  $R_\tau = \tau_c / \tau_\sigma$ , d. h. dem Verhältnis aus struktureller Relaxationszeit  $\tau_c$  und elektrischer Relaxationszeit  $\tau_\sigma$ . Für polymere Elektrolyte gilt  $R_\tau \leq 1$ , da der Ladungstransport an die Polymersegmentbewegung gekoppelt ist<sup>75,79,80</sup>. Konventionelle ionenleitende Gläser haben  $R_\tau$ -Werte zw.  $10^8$  und  $10^{12}$ , der Ladungstransport ist unabhängig von der Viskosität des Gesamtsystems<sup>10,79</sup>.

Nach Torell et al.<sup>25</sup> ist die Relaxationszeit des PEO (z. B. bestimmt durch Brillouin scattering<sup>25</sup>) ab ca. 1000 g/mol unabhängig von dessen Molmasse. Es wird geschlußfolgert, daß in den mit einer Segmentbewegung verbundenen kooperativen Prozeß ca. 20 PEO-Wiederholungseinheiten einbezogen sind, und ein flüssigkeitsähnlicher Transportmechanismus für die Ladungsträger im Polymeren wird abgeleitet.

Das Zeitfenster für die  $\alpha$ -Relaxation wird mit  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  s, in Gegenwart des Salzes mit ca.  $10^{-9}$  s angegeben. Die Zeitspanne für eine Konformationsveränderung in einer PEO-Kette sollte zwischen  $7,4$  und  $9 \times 10^{-9}$  s (fully atomistic molecular dynamic simulation) liegen<sup>81</sup>.

Aus dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Ladungsträgerzahl, struktureller Relaxationszeit und Leitfähigkeit schlußfolgert Torell<sup>76</sup>, daß die Leitfähigkeit polymerer Elektrolyte weniger von der Zahl der Ladungsträger und dem Grad der Ionenassoziation, sondern vielmehr von der Polymersegmentbeweglichkeit abhängig ist<sup>35,30,31</sup>. Diese nimmt mit sinkender Temperatur ab<sup>76</sup> (Abbildung 2-5).

Der anfängliche Anstieg der Leitfähigkeit mit steigender Salzkonzentration (Abbildung 2-2) ist sicherlich auf eine Erhöhung der Zahl freier Ladungsträger zurückzuführen. Der Abfall der Leitfähigkeit nach Durchlaufen des Maximums (Abbildung 2-2) steht in erster Linie in Einklang mit der Abnahme der Polymerbeweglichkeit mit steigender Salzkonzentration<sup>27</sup> (Abbildung 2-6). Die Zunahme der Ionenassoziation wird als sekundär betrachtet, da z. B. die Abweichungen von der Nernst-Einstein-Gleichung in diesem Konzentrationsbereich abnehmen<sup>27</sup> (Abs. 2.4). Für sehr hohe Salzkonzentrationen ist anzunehmen, daß „hopping“-Prozesse zwischen Ionenaggregaten einen Beitrag zum Ladungstransport leisten<sup>82</sup>, d. h. der Ladungstransport sollte zunehmend von der Polymersegmentbewegung unabhängig werden. Entsprechend fanden Forsyth et al.<sup>83</sup> in Polyetherurethan-Salz-Lösungen für Salzkonzentrationen  $> 1,5$  mol/kg unterschiedliche  $T_1$ -Relaxationszeiten für Polymer ( $^1\text{H}$ ) und Kationen ( $^7\text{Li}$ ). Nach Angell et al.<sup>75</sup> wächst die Leitfähigkeit in Lösungen von  $\text{LiClO}_4$  in PPO (4000) nach Durchlaufen eines Minimums für Salzkonzentrationen  $> 33$  Mol% wieder an, und der „decoupling index“  $R_\tau$  erreicht Werte  $> 1$ .

Ausgehend von diesen Arbeiten wurde das Konzept der „polymer in salt“-Elektrolyte entwickelt<sup>84,85,86</sup>. Dabei handelt es sich um polymere Elektrolyte (ionic rubber) mit hohem Salzgehalt. Eine entsprechend hohe Leitfähigkeit wird aber nur erreicht, wenn der Schmelzpunkt des Salzes möglichst niedrig ist. In der Regel wird mit Salzschnmelzen gearbeitet, wobei gegenwärtig noch keine, in Hinblick auf die Anwendung in Lithiumbatterien befriedigenden Lösungen vorliegen<sup>87,88</sup>.

In konventionellen polymeren Elektrolyten sind für Kationen und Anionen verschiedene Transportmechanismen anzunehmen auf Grund der unterschiedlichen Solvation durch den Polyether. So zeigen  $^7\text{Li}$ - und  $^1\text{H}$ - Relaxationszeitspektren von Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in Polyethern eine nahezu identische Lage des Maximums in Abhängigkeit von Frequenz und Temperatur<sup>89,90</sup> (Abbildung 2-7). Es wird davon ausgegangen, daß Kationen im Ergebnis von Komplexierungs- und Dekomplexierungsvorgängen entlang der Polymerkette bzw. in der Polymerhelix wandern, wie weiter oben diskutiert. Die Migration der Kationen entlang der Polymerkette wird durch die Bewegung der Polymersegmente unterstützt.

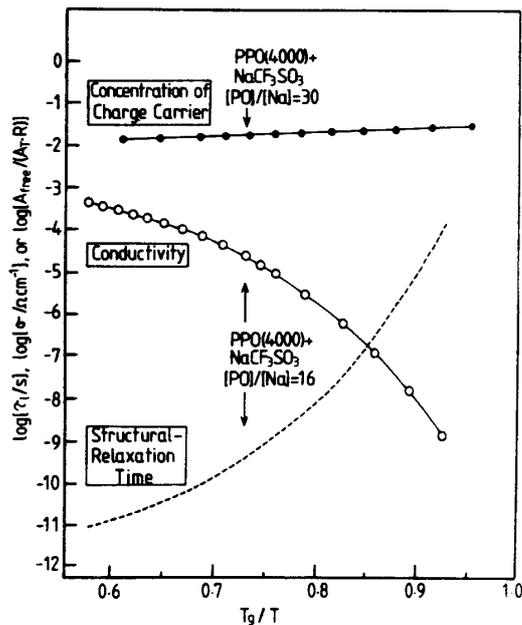


Abbildung 2-5

Leitfähigkeit, Ladungsträgerkonzentration (normalisiertes Integral der Intensität der  $\nu_{\text{SO}_3^-}$ -Raman-mode für freie Anionen)  $A_{\text{free}}/(A_T \cdot R)$  und Relaxationszeit des Polymeren (Brillouin scattering) für eine Lösung von  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  in PPO (4000), Ref.35

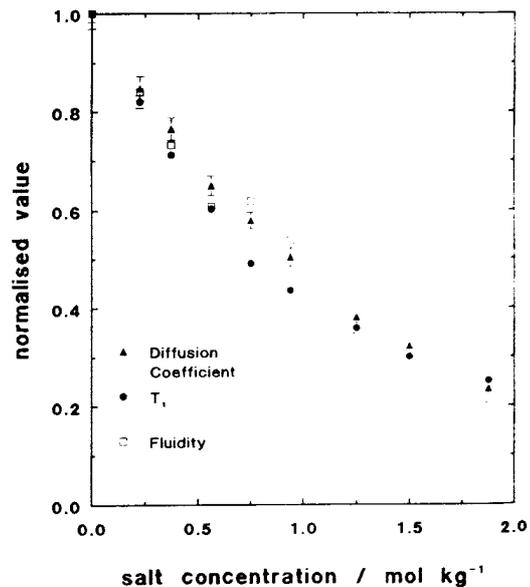


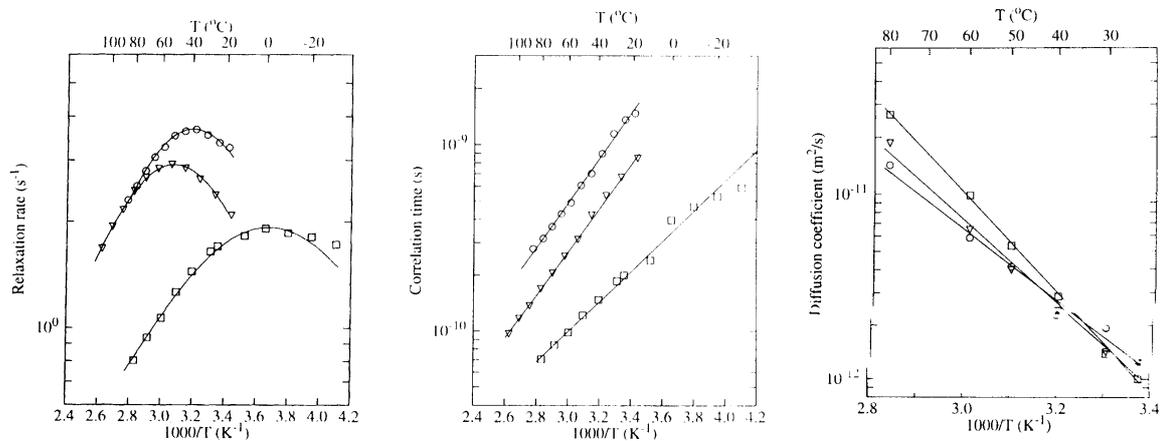
Abbildung 2-6

Der Einfluß der  $\text{LiClO}_4$ -Konzentration in  $(\text{EG})_4\text{DME}$  auf den Selbstdiffusionskoeffizienten ( $\square$ ), auf  $T_1$  ( $\Delta$ ) und auf die Fluidität ( $\circ$ ), alle Daten normiert für reines  $(\text{EG})_4\text{DME}$  bei  $25^\circ\text{C}$ , Ref.91

Im Gegensatz zu den  $^7\text{Li}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Ergebnissen wurde nur eine geringe Empfindlichkeit der  $^{19}\text{F}$ -Signale der Festkörper-NMR in Bezug auf die Umgebung des Kerns gefunden, und das Relaxationszeitmaximum ist gegenüber dem von  $^7\text{Li}$  und  $^1\text{H}$  deutlich verschoben (Abbildung 2-7), was darauf hindeutet, daß die Wechselwirkungen der Anionen mit dem Lösungsmittel, wie zu erwarten, gering sind<sup>92,90,93</sup>. Die Beweglichkeit der Anionen kann jedoch nicht losgelöst von der Polymersegmentbewegung diskutiert werden. Zum einen liegen die für Ladungsträger und Polymer aus der Relaxationsrate ermittelten Korrelationszeiten sämtlich im Bereich der Polymerrelaxation ( $10^{-10}$  -  $10^{-11}$  s), zum anderen weisen die Diffusionskoeffizienten von Polymer, Anionen und Kationen die gleiche Größenordnung auf (Abbildung 2-7). Folglich ist auch die Beweglichkeit der Anionen von der Polymerbeweglichkeit abhängig.

Da die Kationenwanderung Komplexierungs- und Dekomplexierungsprozesse voraussetzt, die Anionenbewegung jedoch nur von der Polymersegmentbeweglichkeit abhängig ist, wird der Hauptteil des Ladungstransportes von den Anionen getragen. Dieser kann durch Einbau elektronenziehender

Gruppen in das Polymere eingeschränkt werden. So finden Mehta et al.<sup>94,125</sup> nach Einbau von Boroxid-Ringen in PEO Überföhrungszahlen von  $t^+ \approx 0,8$ .



**Abbildung 2-7**

Relaxationsrate  $1/T_1$

Korrelationszeit bestimmt aus  $T_1$ -Relaxationszeitmessungen

Diffusionskoeffizienten

für  $\text{Li}^+$  (O),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ( $\square$ ) und PEG (400) ( $\nabla$ ) in  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  PEG<sub>10</sub>, Ref.90

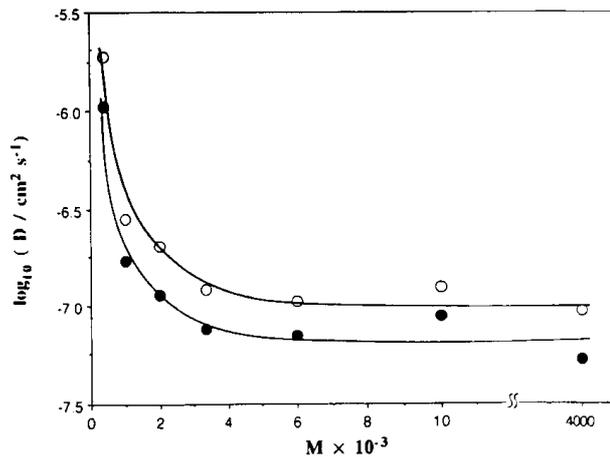
Eine weitere Methode, die Beweglichkeit der einzelnen Ladungsträger im Vergleich zu der des Polymeren zu untersuchen, ist die Messung der Diffusionskoeffizienten mittels pulsed-field-gradient (pfg)-NMR. Diese Methode bietet den Vorteil der direkten Untersuchung von Translationsbewegungen. Bei NMR-Relaxationszeitmessungen werden dagegen eher Konformationsveränderungen erfaßt. Darauf weist ein Vergleich der Arrhenius-Aktivierungsenergien für die aus den NMR-Relaxationszeitmessungen ermittelten Korrelationszeiten mit den Aktivierungsenergien für die Diffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmacher hin, letztere Werte sind deutlich höher<sup>90</sup>.

Über die Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung 2-13, Abs. 2.4) ist zudem eine direkte Beziehung zwischen Ladungsträgerdiffusion und Leitfähigkeit gegeben.

Jedoch liegen die Diffusionskoeffizienten für die Ladungsträgerdiffusion in hochmolekularen Polyethern am unteren Ende bzw. außerhalb des Meßbereiches der Methode. Messungen mittels pfg-NMR sind nur bei erhöhten Temperaturen möglich. Deshalb ist das in der Literatur beschriebene Datenmaterial relativ spärlich. Aus Untersuchungen zum Verhältnis von Ladungsträgerdiffusion und Polymerdiffusion in niedermolekularem<sup>90</sup> und hochmolekularem PEO (Vincent et al.<sup>95</sup>) lassen sich zumindest folgende Feststellungen treffen:

- generell wird nur ein Diffusionskoeffizient gemessen und keine Verteilung, etwa bei den Kationen zwischen der Diffusion von  $^7\text{Li}$ - bzw.  $^{23}\text{Na}$ -Kationen koordiniert an das Polymere und in Ionenpaaren, beobachtet.
- unterhalb einer Molmasse für PEO von ca 3200 g/mol ist die Diffusion der Kationen von der Molmasse des Polymeren abhängig. Es gilt die Beziehung  $D \sim M^{-1}$  für die Rouse-Diffusion
- oberhalb ca 4000 g/mol ist die Diffusion der Kationen von der Molmasse des Polymeren unabhängig (Abbildung 2-8), und die Polymerdiffusion leistet keinen Beitrag mehr zum Ladungstransport
- die Temperaturabhängigkeit der Diffusion folgt in der Regel der VTF-Gleichung, wird näherungsweise in der Regel nach Arrhenius beschrieben

- die Diffusionskoeffizienten von Kationen und Polymer (niedermolekulare Polyether)<sup>105,96</sup>, aber auch die der Anionen<sup>105</sup>, sinken mit steigendem Salzgehalt, im Gegensatz zur Leitfähigkeit, die ein Maximum durchläuft (Abbildung 2-2), aber in Übereinstimmung mit der diskutierten Abnahme der Polymersegmentbeweglichkeit
- es gilt  $D_{\text{PEG}} > D_- > D_+$ , d. h. die kationische Überföhrungszahl  $t^+ = D^+ / (D^+ + D^-)$  ist in der Regel gering  $t^+ \ll 0,5$ .



**Abbildung 2-8**

Diffusionskoeffizient der Kationen in PEO-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, [EO]/[Li] = 20, 70 °C (●), 90 °C (○) in Abhängigkeit von der Molmasse des Polymeren, Ref. 95

Die Ergebnisse der Diffusionsmessungen konnten durch Monte Carlo-Berechnungen simuliert werden. Untersuchungen von Dieterich et al.<sup>97</sup> für niedermolekulare Polyethersysteme auf der Grundlage des thermodynamischen Modells von Olender und Nitzan<sup>48,49</sup> (Abs. 2.2.2) zeigen die erwartete starke Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Kationen von denen des Polymeren. Es gilt  $D_+(T) = \alpha_+ [D_{\text{polymer}}(T)]^n$  mit  $n \approx 1$  für verdünnte Systeme. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion ließ sich mit der Vogel-Tamman-Fulcher Gleichung beschreiben mit weitgehend ähnlichen VTF-Parametern für die Kationen- und Polymerdiffusion. Mit zunehmender Salzkonzentration wurde ebenfalls ein Absinken der Diffusionskoeffizienten von Polymer und Ladungsträgern festgestellt. Die Beweglichkeit der Anionen war höher als die des Polymeren und nahm ebenfalls mit steigender Salzkonzentration ab. Es wird davon ausgegangen, daß nur ein Parameter notwendig ist, um die Abhängigkeit der Anionendiffusion von der Polymerdynamik zu beschreiben. Weitere Simulationen<sup>98</sup> deuten darauf hin, daß, wie bereits diskutiert, für höhere Salzkonzentrationen Polymer und Kationendiffusion unabhängig von der Salzkonzentration werden, wobei die Ladungsträgerbeweglichkeit höher ist als die des Polymeren.

Somit ist anzunehmen, daß wenigstens zwei Mechanismen für den Ladungstransport existieren, einerseits ein von der Polymersegmentbeweglichkeit abhängiger Transportmechanismus für Anionen und Kationen, wobei die Migration letzterer zusätzlich voraussetzt, daß ständig Bindungen der Kationen zu den Ethersauerstoffatomen der Polymerkette gebrochen und wieder gebildet werden und andererseits, für hohe Salzkonzentrationen, ein Mechanismus, der Ionenassoziate in den Ladungstransport einbezieht und von der Polymersegmentbeweglichkeit unabhängig ist.

Ausgangspunkt für die nachfolgenden theoretischen Ansätze zur Beschreibung des Ladungstransportes ist die Kopplung zwischen Polymersegmentbeweglichkeit und Ladungsträgerbeweglichkeit.

### 2.3.2 Dynamic bond percolation model

Die *dynamic percolation*-Theorie (Druger, Nitzan und Ratner)<sup>99,100,101,102</sup> beschreibt den Ladungstransport in polymeren Elektrolyten als Bewegung von Ionen zwischen geeigneten Koordinationsplätzen in Abhängigkeit von der lokalen Segmentbewegung des Polymeren. Mit anderen Worten, im Mittelpunkt steht die Diffusion von Ladungsträgern im Polymeren. Im statischen Percolationsmodell<sup>103</sup> von der sich das dynamische Modell ableitet, hängt die Wahrscheinlichkeit  $P_j$ , mit der ein Ladungsträger in der Zeit  $t$  einen freien Gitterplatz findet, entsprechend der Mastergleichung von der Sprungrate  $W$  ab.

$$\dot{P}_j = \sum_j \{P_j W_{ji} - P_i W_{ij}\}$$

Gleichung 2-2

$W_{ij}$  und  $W_{ji}$  sind die Sprungraten, mit denen sich ein Ladungsträger zwischen den Gitterplätzen  $i$  und  $j$  bewegt. Um die Abhängigkeit des Ladungstransportes von der Polymersegmentbewegung berücksichtigen zu können, wird in der *dynamic percolation*-Theorie neben der Sprungrate  $w$  zwischen benachbarten Gitterplätzen und der Zahl der verfügbaren Koordinationsstellen  $f$  ein dritter Parameter eingeführt, die sogenannte „renewal“-Zeit  $\lambda$ , d. h. die strukturelle Relaxationszeit des Polymeren. Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist in folgender Form von der „renewal“-Zeit  $\lambda$  abhängig<sup>104</sup>:

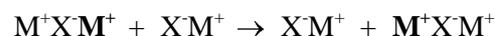
$$D = \langle r^2 \rangle_\lambda / (2 d \lambda)$$

Gleichung 2-3

wobei  $\langle r^2 \rangle_\lambda$  der mittlere quadratische Weg ist, den ein Ion während der „renewal“-Zeit  $\lambda$  zurücklegt und  $d$  der Gitterabstand.

Dieses Modell hat Vorteile bei der Erklärung der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit bzw. der dielektrischen Relaxation, wird aber in der Praxis relativ wenig zur Interpretation experimenteller Befunde verwendet.

Die Einbeziehung von Ionenassoziaten in den Ladungstransport bei höheren Salzkonzentrationen kann problemlos berücksichtigt werden. Die Originalvorstellungen von Vincent<sup>105</sup> sowie Teeters und Frech<sup>44</sup> gehen dahin, daß Kationen zwischen Ionenpaaren und Triplets ausgetauscht werden:



Im Ergebnis von Monte Carlo Simulation am Systems PEO/NaI<sup>106,107</sup> ist jedoch weniger von einem Ionen-„hopping“-Mechanismus von einem Ionencluster zum nächsten, sondern eher von einer Ionenbewegung durch ständige Clusterbildungs- und Umbildungsprozesse auszugehen.

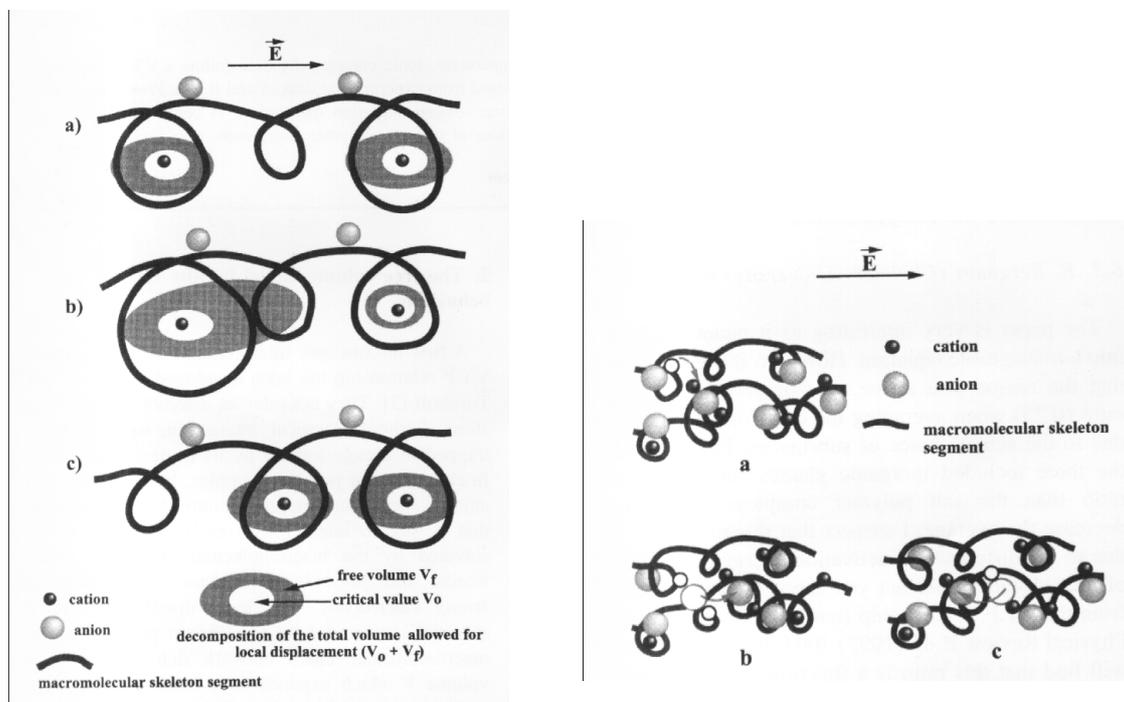
### 2.3.3 Das Modell des freien Volumens

Aus thermodynamischer Sicht werden Transportvorgänge in Polymeren traditionell als Ergebnis einer Umverteilung des freien Volumens im System oder als Ergebnis kooperativer Bewegungen der Polymerketten (cooperative rearrangement) in Zusammenhang mit Veränderungen der Konfigurationsentropie gesehen. Im Mittelpunkt einer derartigen Betrachtungsweise steht die Polymerbewegung und nur indirekt die Bewegung von Ionen.

Das „free volume“-Modell wird in der Literatur in der Regel bevorzugt. Durch die Weiterentwicklung der Meßtechnik ist es mittlerweile möglich, theoretische Vorstellungen im Experiment durch Messung des freien Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur, der Salzkonzentration, der Weichmacherkonzentration zu untermauern. Auch Elemente der Dynamic Percolation-Theorie lassen sich in diesem Modell berücksichtigen.

Ausgangspunkt zur Erklärung von Transportvorgängen in Polymeren über das freie Volumen sind die Doolittle- und Cohen Turnbull - Modelle<sup>108</sup> zur Beschreibung von Viskosität und Polymerdiffusion in Zusammenhang mit dem freien Volumen.

Nach Überlegungen von Souquet et al.<sup>109</sup> läßt sich der Transport von Ionen im Polymeren in das Modell von Cohen und Turnbull einbinden. Es wird angenommen, daß die Bewegung eines Ions um seine Gleichgewichtsposition in der Polymerkette ein Volumen  $V$  definiert, welches sich mit steigender Temperatur vergrößert. Die Migration eines Kations im „free volume“-Konzept prinzipiell und im polymeren Elektrolyten ist in Abbildung 2-9 dargestellt.



**Abbildung 2-9**

Schematische Darstellung der Kationenbewegung nach dem „free volume“-Konzept

- Kationen in einer Gleichgewichtsposition an der Polymerkette
- lokaler Transfer von freiem Volumen als Voraussetzung für einen Platzwechsel des Kations an eine benachbarte Koordinationsstelle
- Kationen in ihren Gleichgewichtsposition nach dem Platzwechsel, Ref. 109

Schematische Darstellung der Kationenbewegung in einem polymeren Elektrolyten unter Einbeziehung von Ionenaggregaten

- Tripletbildung durch Dissoziation eines Kontaktpaars
- und c) Transport des Kations durch Migration des Triplets und dessen Zerfall, verbunden mit einer Veränderung der Verteilung des freien Volumens, Ref. 109

Das Freie Volumen  $V_f$  kann wie folgt über die kritische Temperatur  $T_0$  berechnet werden, bei der definitionsgemäß alles freie Volumen verschwindet:

$$V_f = \alpha V_0 (T - T_0)$$

Gleichung 2-4

Dabei ist  $V_0$  das molare Volumen des Polymeren bei  $T = T_0$ , also das Volumen, welches von den Molekülen ausgefüllt wird, und  $\alpha$  ist der thermische Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens des Polymeren.

Ortsveränderungen von Ionen sind erst oberhalb eines Mindestwertes des freien Volumens  $V_f^*$  möglich. Die Wahrscheinlichkeit für das Ion,  $V_f^*$  zu erreichen ist

$$P = \exp [-V_f^* / (\alpha V_0 (T - T_0))]$$

Gleichung 2-5

Die Aufenthaltszeit  $t$  eines Iones auf einer Gleichgewichtsposition an der Polymerkette ist neben  $P$  vom Frequenzfaktor  $\nu$  abhängig

$$1/t = \nu P = \nu \exp [-V_f^* / (\alpha V_0 (T - T_0))]$$

Gleichung 2-6

Mit der Beziehung  $D = l^2 / 6t$  ( $l$  - Sprungweite), die sich aus der Brownschen Molekularbewegung in einem isotropen Medium ableitet, läßt sich formulieren

$$D = (\nu l^2 / 6) \exp [-V_f^* / (\alpha V_0 (T - T_0))]$$

Gleichung 2-7

Der Sprungfaktor  $\nu$  ist mit  $T^{1/2}$  von der Temperatur abhängig. Unter Einbeziehung der Nernst-Einstein-Gleichung ergibt sich aus Gleichung 2-7

$$\sigma T^{1/2} = (n e^2 l^2 \nu / 6 k_B) \exp [-V_f^* / (\alpha V_0 (T - T_0))]$$

Gleichung 2-8

Mit  $A = n e^2 l^2 \nu / 6 k_B$  und  $B = R V_f^* / \alpha V_0$  ist den Parametern der empirischen Vogel-Tamman-Fulcher-Gleichung (Gleichung 5-9) eine physikalische Bedeutung gegeben.

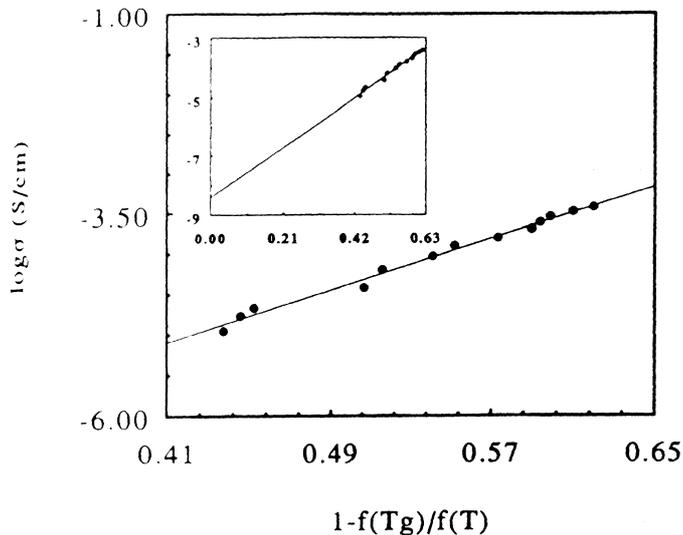
Aussagen zu Veränderungen des freien Volumens in polymeren Elektrolyten in Abhängigkeit von Salzgehalt und Temperatur bzw. zur Rolle des Weichmachers (siehe Abs. 2.3.4) in polymeren Elektrolyten wurden erfolgreich durch druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen bzw. die Positronenlebensdauerspektroskopie gewonnen.

Messungen des freien Volumens mittels der Positronenlebensdauerspektroskopie zeigen, daß das freie Volumen des Polymeren mit steigender Temperatur zunimmt<sup>111,110</sup> und mit steigender Salzkonzentration erwartungsgemäß (Abs. 2.2.1.) abnimmt<sup>34,111,112</sup>.

Wang et al.<sup>111</sup> berechneten ein fraktionelles freies Volumen  $f = V_f / V$ , wobei  $V_f$  das totale freie Volumen und  $V$  das totale Volumen des Systems ist, über folgende Gleichung  $f = C I_3 V_f$ . Dabei ist  $I_3$  die Intensität des o-Ps Signals im Positronenlebensdauerspektrum,  $V_f$  das aus der o-Ps Lebensdauer ermittelte freie Volumen und  $C$  eine Konstante. Mit Hilfe der Williams-Landel-Ferry Gleichung in der folgenden Form konnte eine direkte Beziehung zwischen dem fraktionellen freien Volumen und der Leitfähigkeit formuliert werden:

$$\log [\sigma(T)/\sigma(T_g)] = C_1 [1 - f(T_g)/f(T)] \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Untersuchungen von Stevens et al.<sup>113</sup> bestätigen eine inverse Beziehung zwischen der o-Ps Lebensdauer und der aus <sup>23</sup>Na-NMR- $T_1$ -Relaxationszeitmessungen ermittelten Korrelationszeit für Lösungen von NaClO<sub>4</sub> in PPO.



**Abbildung 2-10**  
Zusammenhang zwischen  
fraktionellem freien Volumen  $f$  und  
Leitfähigkeit  $\sigma$  für  
Poly(etherurethan)-LiClO<sub>4</sub>, Ref.114

Nach Untersuchungen mittels Positronenlebensdauerspektroskopie ist von folgenden Hohlraumradien für PEO und polymere Elektrolyte auszugehen (Tabelle 2-3). Zum Vergleich, der maximale Li-O-Abstand in PEO<sub>3</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Komplexen wird von Bruce mit ca. 0,238 nm angegeben<sup>115</sup>.

**Tabelle 2-3**  
Hohlraumradien ermittelt mittels Positronenlebensdauerspektroskopie

System	Hohlraumradius $r$ [nm]	Quelle
kristallines PEO (25°C) ( $M = 1000$ g/mol) $M > 6000$ g/mol	0,3 0,275	Porto et al <sup>116</sup>
PEO <sub>4</sub> NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (60°C)	0,3	Chandra et al <sup>110</sup>
Poly(etherurethan)-LiClO <sub>4</sub> (37°C)	0,295	Wang et al <sup>117</sup>

Im Ergebnis von druckabhängigen Leitfähigkeitsmessungen kann aus dem Anstieg der Gerade in der Auftragung von  $\log \sigma$  gegen den Druck  $p$  über die folgende Beziehung

$$\left(\frac{d \ln \sigma}{d p}\right)_T = -\Delta V^*/RT \quad \text{Gleichung 2-10}$$

ein Aktivierungsvolumen  $\Delta V^*$  berechnet werden. Bedingung ist, daß die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit durch die Arrhenius-Gleichung wiedergegeben wird. Da das streng genommen oft nicht der Fall ist, führten Duclot et al.<sup>122</sup> den Begriff scheinbares Aktivierungsvolumen  $\Delta V^*_{app}$  ein.

Fontanella et al.<sup>74</sup> konnten zeigen, daß das Aktivierungsvolumen für die  $\alpha$ -Relaxation in reinem PPO, welches sich wie die Werte für die Leitfähigkeit aus druckabhängigen dielektrischen Messungen ermitteln läßt, für verschiedene Lösungen von Lithiumsalzen in PPO in einem breiten Temperaturbereich mit den Werten übereinstimmt, die über die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit ermittelten wurden. Die üblicherweise für polymere Elektrolyte berechneten Werte liegen im Bereich  $15 < \Delta V_{\text{app}}^* < 80 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (ca.  $0,18 < r < 0,32 \text{ nm}$ )<sup>74,122,118,119</sup>. Diese Werte sind wesentlich größer als die für kristalline und amorphe Gläser<sup>120</sup> ermittelten Aktivierungsvolumina, aber vergleichbar mit denen von Salzschnmelzen<sup>121</sup>.  $\Delta V_{\text{app}}^*$  sinkt mit steigender Temperatur<sup>74,122</sup>. Für Temperaturen  $\gg T_0$  wird nach Duclot et al.<sup>122</sup> ein Grenzwert erreicht (ca.  $15 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , für die Lithiumionenleiter in Tabelle 2-4).

Das minimale, für die Bewegung eines Ions notwendige freie Volumen  $V_f^*$  steht nach Duclot et al.<sup>122</sup> zum scheinbaren Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\text{app}}^*$  über die folgende Gleichung in Beziehung:

$$\Delta V_{\text{app}}^* = V_f^* T / (T - T_0)$$

Gleichung 2-11

Für Kationen-leitende Einzelionenleiter<sup>122</sup> wurden entsprechende  $V_f^*$ -Werte ermittelt (Tabelle 2-4). Die Differenz zwischen  $V_f^*$  und den Atomvolumina der Kationen wird dahingehend interpretiert, daß die Kationen von Ethylenoxideinheiten solvatisiert sind.

**Tabelle 2-4**

Vergleich kritisches Volumen  $V_f^*$  und Atomvolumina der Kationen in Einzelionenleitern auf der Basis eines Polyethers, Ref. 122

	[EO]/[Li <sup>+</sup> ] = 19,4	[EO]/[Na <sup>+</sup> ] = 22,9	[EO]/[K <sup>+</sup> ] = 18,2
$V_f^*$ [cm <sup>3</sup> /mol]	7,7	9,7	12,6
Atomvolumen des Kations [cm <sup>3</sup> /mol]	0,5	2,1	5,9

Es kann zusammengefaßt werden: Der Ladungstransport konventioneller polymerer Elektrolyte ist an die Polymerbeweglichkeit gekoppelt. Während der Anionentransport durch Umverteilungsprozesse des freien Volumens ausreichend erklärt werden kann, setzt der Transport von Kationen überdies die Dissoziation und Knüpfung von Bindungen mit den EO-Gruppen des Polymeren voraus. Dadurch leisten die Anionen den Hauptbeitrag zum Ladungstransport.

Für hohe Salzkonzentrationen ist zusätzlich ein Beitrag von Ionenassoziaten am Ladungstransport anzunehmen (percolation). Für sehr hohe Salzkonzentration wird der decoupling index  $R > 1$ , d. h. die Ladungsträgerbeweglichkeit wird zunehmend von der Polymersegmentbeweglichkeit unabhängig. Daraus abgeleitet, sind die gegenwärtig erfolversprechendsten Konzepte zur Erhöhung der Leitfähigkeit in lösungsmittelfreien polymeren Elektrolyten einerseits die Erhöhung der Polymersegmentbeweglichkeit durch Verwendung von hochverzweigtem PEO<sup>123,124</sup> und andererseits das „polymer in salt concept“<sup>75</sup> (Abs. 2.3.1).

Eine Möglichkeit den Anteil der Anionen am Ladungstransport einzuschränken, ist der Einbau elektronenziehender Gruppen, welche mit den Anionen wechselwirken können, in das Polymere. So erreichen Mehta et al.<sup>125</sup> durch Einbau von Boroxidringen in PEO kationische Überführungszahlen um 0,8.

### 2.3.4 Der Ladungstransport in Gelelektrolyten

Untersuchungen zur Ionenassoziation in Gelelektrolyten haben gezeigt, daß sowohl Polymer als auch Weichmacher einen Beitrag zur Solvatation der Ionen liefern können (Abs. 2.2.3). Die Frage, welchen Beitrag Polymer und Weichmacher zum Ladungstransport leisten, ist nicht einfach zu beantworten. Der Anstieg der Leitfähigkeit mit steigendem Gehalt an Weichmacher kann seine Ursache haben in einer Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit durch die niedrigere Viskosität des Weichmachers, zudem sollte das freie Volumen zunehmen. Die höhere Polarität vieler flüssiger Elektrolyte kann im Gelelektrolyten eine höhere Ladungsträgerseparation und damit eine Zunahme der Zahl der Ladungsträger zur Folge haben. Es sind nicht nur Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymer und dem Weichmacher zu berücksichtigen, sondern auch Wechselwirkungen zwischen Polymer und Weichmacher, schon als Voraussetzung dafür, daß sich der Weichmacher im Polymeren löst.

Im Gegensatz zu konventionellen polymeren Elektrolyten, für die der Mechanismus des Ladungstransportes in den Abschnitten 2.3.1 bis 2.3.3 beschrieben wurde, ist bei Gelelektrolyten auch ein Transport der Ladungsträger in einer Solvathülle wie in flüssigen Elektrolyten anzunehmen. So zeigten Kim et al.<sup>126</sup> mittels *in situ* IR-spektroskopischen Untersuchungen an elektrochemischen Zellen mit einem Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(Methylmethacrylat-co-Natrium methacrylat), EC und LiClO<sub>4</sub>, daß die Intensität der Bande, die der EC-LiClO<sub>4</sub>-Wechselwirkung zuzuordnen ist (1750 cm<sup>-1</sup>), nach Anlegen eines elektrischen Feldes mit der Zeit abnimmt, was mit der Migration der Kationen inmitten einer Solvathülle aus EC-Molekülen erklärt wird.

Die Radien  $r_i$  der solvatisierten Ladungsträger in flüssigen Elektrolyten lassen sich in Kenntnis der Diffusionskoeffizienten  $D_i$  der Ladungsträger und der Viskosität  $\eta$  verschiedener flüssiger Elektrolyte mittels der Stokes-Einstein Gleichung (Gleichung 2-12) abschätzen (Tabelle 2-5):

$$D_i / k T = 1 / 6 \pi \eta r_i$$

Gleichung 2-12

Es ist zu berücksichtigen, daß die Gleichung genau genommen nur für kugelförmige Teilchen gilt. Die Stokesschen Radien der Kationen sind in der Regel größer als die der Anionen, bedingt durch die bevorzugte Koordination der Kationen an die Lösungsmittelmoleküle. Die Radien der Anionen sind in jedem Fall größer als die der Lösungsmittelmoleküle, was sich nicht allein durch Ionenassoziation erklären lassen sollte. Die Radien der Lösungsmittelmoleküle für die Beispiele in Tabelle 2-5 scheinen relativ unbeeinflusst in Gegenwart des Salzes, was darauf hindeutet, daß auch unkoordinierte Lösungsmittelmoleküle in den Lösungen vorliegen. Nach Untersuchungen von Ward et al.<sup>129</sup> an Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in DMF bzw. (EG)<sub>4</sub>DME nehmen die Radien von Anionen, Kationen und Lösungsmittel mit steigender Salzkonzentration ab, bedingt durch die anwachsende Assoziation der Ionen.

Sämtliche in Tabelle 2-5 aufgeführten Ionenradien sind wesentlich größer als die mittels Positronenlebensdauerspektroskopie bestimmten Hohlraumradien in Polyethern (Tabelle 2-3), d. h., die Koordinationssphäre der Ladungsträger im Gel muß entschieden kleiner sein als im flüssigen Elektrolyten, oder der Ladungstransport in Gelelektrolyten findet hauptsächlich durch den flüssigen Elektrolyten statt.

Auch für Gelelektrolyte ist anzunehmen, daß bei sehr hohen Salzkonzentrationen Percolationseffekte zwischen Ionenclustern einen Beitrag zum Ladungstransport liefern<sup>127,128</sup>.

**Tabelle 2-5**

Stokessche Radien des Lösungsmittels und der Ladungsträger in verschiedenen flüssigen Elektrolyten

	$T$ in °C	$r_{LM}$ in nm	$r_{Kation}$ in nm	$r_{Anion}$ in nm	Quelle
DMF	35	0,174			Ward et al <sup>129</sup>
0,8 mol/kg LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in DMF	35	0,187	0,420	0,277	
(EG) <sub>4</sub> DME	35	0,208			Ward et al <sup>129</sup>
1 mol/kg LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> in (EG) <sub>4</sub> DME	35	0,187	0,383	0,326	
0,45 mol/kg LiBF <sub>4</sub> in (EG) <sub>4</sub> DME	27	0,190	0,470	0,510	Clericuzio <sup>131</sup>
0,45 mol/kg LiBF <sub>4</sub> in PC	27	0,160	0,610	0,310	Clericuzio <sup>131</sup>

In **Gelelektrolyten auf der Basis von Polyethern** wechselwirken die Ladungsträger sowohl mit dem Polymeren, als auch mit dem Weichmacher, wie schwingungsspektroskopische Untersuchungen, Festkörper-NMR und Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten mittels pfg-NMR zeigen. Experimentelle Befunde sind:

- der Onset der Abnahme der Breite der Festkörper-NMR-Signale von Ladungsträgern und Polymer mit der Glasübergangstemperatur<sup>130</sup>
- breitere <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- aber auch <sup>7</sup>Li- bzw. <sup>23</sup>Na-Signale in den Festkörper-NMR-Spektren der Gele im Vergleich zu den gleichen Signalen im korrespondierenden flüssigen Elektrolyten<sup>92,130</sup>
- eine Verschiebung der <sup>7</sup>Li- bzw. <sup>23</sup>Na-Signale bei Erhöhung des Weichmachergehaltes zu höherer chemischer Verschiebung, die eine zunehmende Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Weichmacher anzeigt, bei gleichzeitiger Abnahme der interionischen Wechselwirkungen und der Wechselwirkung der Ionen mit dem Polymer<sup>130</sup>
- deutlich geringere Selbstdiffusionskoeffizienten im Gel im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten<sup>131</sup>

Vincent et al.<sup>95</sup> schlußfolgern auf Grund der monotonen Zunahme der Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen (<sup>7</sup>Li) im Elektrolytsystem PEO-(EG)<sub>4</sub>DME-LiClO<sub>4</sub> (bzw. LiPF<sub>6</sub>) bei Erhöhung des (EG)<sub>4</sub>DME-Anteiles (Abbildung 2-11), daß die Zunahme der Beweglichkeit der Ladungsträger in diesen Gelelektrolyten auf der weichmachenden Wirkung des (EG)<sub>4</sub>DME beruht. Polymer und Weichmacher sind am Ladungstransport beteiligt. Ein Ladungstransport gebunden ausschließlich an den Weichmacher, ist auszuschließen („no diffusion routes within the mixed system“). Eine monotone Zunahme allerdings der Leitfähigkeit (Abbildung 2-12) wird auch für das System PEO<sub>9</sub> LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit steigendem Gehalt an PC beschrieben<sup>57</sup>.

Ein Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten von Weichmacher und Ladungsträgern in Gelen auf Basis von Polyethern deutet jedoch auf eine Kopplung der Ladungsträgerbeweglichkeit an die Beweglichkeit des Weichmachers. Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten stimmen größenordnungsmäßig überein. Die Abstufungen zwischen den einzelnen Selbstdiffusionskoeffizienten folgen der Sequenz  $D_{Weichmacher} \geq D_{Anion} > D_{Kation}$ , die auch im flüssigen Elektrolyten gefunden wird<sup>131</sup>.

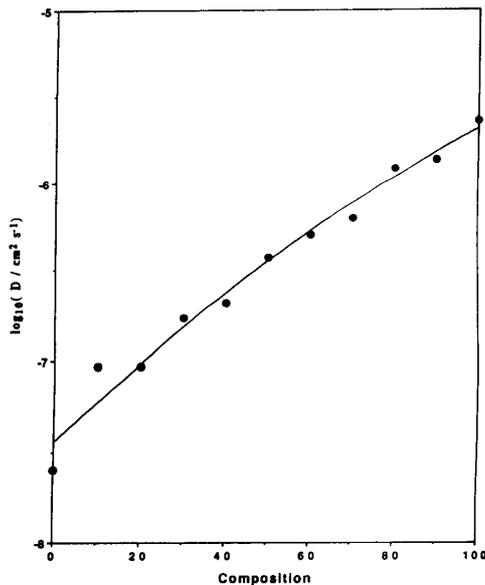


Abbildung 2-11

Selbstdiffusionskoeffizient der Kationen im System PEO-(EG)<sub>4</sub>DME-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Gehalt an (EG)<sub>4</sub>DME, [EO]/[Li]= 20, 85°C, Ref.95

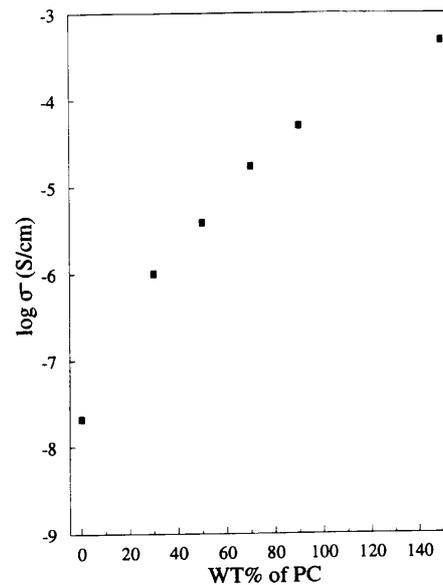


Abbildung 2-12

Leitfähigkeit im System PEO<sub>9</sub> (4 · 10<sup>6</sup> g/mol)-PC-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in Abhängigkeit vom Gehalt an PC, 100°C, Ref. 57

Abgeleitet aus dem „free volume“-Modell (Abs. 2.3.3), sollte die prinzipielle Wirkung eines Weichmachers darin bestehen, das freie Volumen im System und damit die Polymerbeweglichkeit zu erhöhen, entsprechend sollte die Glasübergangstemperatur sinken.

Um zu bestimmen, ob die Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit und letztendlich der Leitfähigkeit ausschließlich auf diesem Effekt beruht, schlagen Prud'homme et al.<sup>132</sup> die Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Zusammensetzung des Systems bei einer reduzierten Temperatur  $T = T_g + 70^\circ\text{C}$  vor und finden deutliche Unterschiede im Einfluß von Weichmachern wie PC,  $\gamma$ -Butyrolacton und Tetraalkylsulfamiden auf die Leitfähigkeit des PEO-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Systems<sup>132</sup>.

Nach Untersuchung des freien Volumens im Elektrolytssystem Polyetherurethan-Weichmacher-NaCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (1M) mittels Positronenlebensdauerspektroskopie nimmt die o-Ps Lebensdauer als Maß für das freie Volumen bei Zugabe von 50 wt% verschiedener Weichmacher ((EG)<sub>4</sub>DME, PC,  $\gamma$ -Butyrolacton oder n-Methylformamid) entgegen der obigen Erwartung in jedem Fall ab. Folglich ist die Erhöhung der Polymersegmentbeweglichkeit und die Abnahme der Glasübergangstemperatur in dem Sinne zu verstehen<sup>133</sup>, daß der Weichmacher freies Volumen im Polymeren ausfüllt und dadurch Polymer-Polymer-Wechselwirkungen reduziert. Nachfolgende Untersuchungen am gleichen System mit (EG)<sub>4</sub>DME bzw. PC als Weichmacher, weisen zumindest für niedrige Weichmacherkonzentrationen < 50 wt% den erwarteten Anstieg der o-Ps Lebensdauer mit steigendem Gehalt an Weichmacher aus<sup>34,134,134</sup>. Obwohl beide Weichmacher hinsichtlich des Anstieges in der o-Ps-Lebensdauer vergleichbar sind, werden mit PC haltigen Gelelektrolyten viel höhere elektrische Leitfähigkeiten erreicht als bei Verwendung von (EG)<sub>4</sub>DME.

Folglich kann der Beitrag des Weichmachers zum Ladungstransport nicht allein auf die Erhöhung der Beweglichkeit der Ladungsträger beschränkt werden.

Die Erhöhung der Polymer- bzw. Ladungsträgerbeweglichkeit bei Zugabe eines Weichmachers zu polymeren Elektrolyten auf Polyetherbasis ist auch durch Verschiebung der Minima in den <sup>1</sup>H- und <sup>7</sup>Li-T<sub>1</sub>-Relaxationszeitspektren zu niedrigeren Temperaturen angezeigt<sup>135,136</sup>. Überdies weisen die <sup>7</sup>Li- aber auch <sup>13</sup>C-T<sub>1</sub>-Relaxationszeitspektren der Gele bei Variation des Weichmachers charakteristische

Unterschiede auf. So sinken die  ${}^7\text{Li}$ - $T_1$ -Werte bei Verwendung von PC als Weichmacher in Polyetherurethanen mit steigendem PC-Gehalt ab<sup>137</sup>, in Gegenwart von (EG)<sub>4</sub>DME bleiben sie dagegen relativ unverändert<sup>138</sup>. Bei Zugabe von DMF steigen die  $T_1$ -Werte stark an und das  $T_1$ -Minimum wird im Vergleich zu den anderen zitierten Weichmachern zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben und verbreitert<sup>135,137</sup>. Die Übereinstimmung der  $T_1$ -Werte für Polymer und Gel mit (EG)<sub>4</sub>DME läßt sich damit erklären, daß sich die Umgebung der Kationen durch Zugabe dieses Weichmachers nicht ändert<sup>138</sup>. In Gegenwart von DMF werden die Kationen bevorzugt durch diesen Weichmacher solvatisiert und somit effektiver gegen die Ladung der Anionen abgeschirmt<sup>135</sup>. Der niedrigere Wert für  $T_1$  in Gegenwart von PC ist erklärbar mit der bevorzugten Koordination der Kationen an die Ethylenoxideinheiten des Polymeren, die möglicherweise, bedingt durch die hohe Dielektrizitätskonstante des PC, durch die Abschirmung von Anionen und Kationen verstärkt wird. In Übereinstimmung damit wird bei Zugabe von Dimethylformamid, n-Methylformamid oder (EG)<sub>4</sub>DME zum Polyetherurethan eine Verschiebung des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signals der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu höherer chemischer Verschiebung beobachtet, während die Zugabe von PC eine Verschiebung des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Signals der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Ethylenoxids in die entgegengesetzte Richtung bewirkt<sup>133</sup>. Die  ${}^{13}\text{C}$ - $T_1$ -Werte werden in Gegenwart von Dimethylformamid im Gel erhöht und in Gegenwart von PC erniedrigt<sup>22</sup>.

Neben der Erhöhung der Ladungsträgerbeweglichkeit bewirkt die Zugabe eines Weichmachers zum polymeren Elektrolyten Veränderungen in den Wechselwirkungen der Ladungsträger untereinander und zum Polymeren. Daraus resultieren Unterschiede im Grad der Ionenassoziation (Abs. 2.2.3).

Mittels hochauflösender NMR wurden die mittleren Austausch-Korrelationszeiten für Lithiumkationen in Lösungen aus (EG)<sub>9</sub>DMA (Monomer), PC (bzw. DMSO) und  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  bestimmt. Diese betragen in Gegenwart von PC ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  s und in Gegenwart von DMSO ca.  $8,5 \cdot 10^{-6}$  s, sind also 5 bis 6 Größenordnungen langsamer als die Korrelationszeit der Polymersegmentbewegung. 2-dimensionale NMR-Untersuchungen weisen darauf hin, daß in den PC-Systemen auch Methacrylestergruppen in die Lithiumkoordination mit einbezogen sein können. Im Fall von DMSO muß von einem sehr schnellen Austausch der Li-Kationen zwischen Weichmacher und Polymer ausgegangen werden (S.Abbrent, Ref. 139).

Kationen, gebunden am Polymeren und Kationen, koordiniert an den Weichmacher, sollten einen unterschiedlichen Beitrag zum Ladungstransport in Gelelektrolyten liefern.

Entsprechend findet Clericuzio<sup>131</sup> bei Gelelektrolyten auf Basis eines Polyethers mit einer Lösung von  $\text{LiBF}_4$  in PC, daß sich die Relation der Diffusionskoeffizienten der Ionen und des Weichmachers in Gegenwart des Polymeren verschiebt, bedingt durch die Wechselwirkung der Kationen mit dessen Ethylenoxideinheiten. Die kationische Überführungszahl sinkt im Vergleich zum flüssigen Elektrolytsystem und ist bei Verwendung von Weichmachern mit geringer Koordinationsfähigkeit für Kationen sehr niedrig, z. B. Gele mit PC:  $t^+ \leq 0,1$  (Tabelle 2-1).

Pfg-NMR-Messungen liefern keine Hinweise bezüglich einer Verteilung der Diffusionskoeffizienten. Auch in Gelelektrolyten wird generell nur ein Diffusionskoeffizient gemessen.

${}^7\text{Li}$ - $T_2$ -Relaxationszeitmessungen an Gelen auf der Basis von Polyethern deuten bei tiefen Temperaturen auf zwei unterschiedlich mobile kationische Spezies hin, die sich um eine Größenordnung voneinander unterscheiden, allerdings auch in Abwesenheit eines Weichmachers<sup>93,131,137,140</sup>. Die Zuordnung der beiden  $T_2$ -Komponenten ist strittig, da die transversale Relaxationszeit  $T_2$  nicht nur von der Beweglichkeit sondern auch vom Abstand der wechselwirkenden Spezies abhängig ist. Es wird davon ausgegangen, daß die kürzere  $T_2$ -Komponente Kernen niedrigerer Mobilität zuzuordnen ist und daß es sich dabei um am Polymer koordinierte Kationen

handeln könnte<sup>131,138</sup>. Die Aktivierungsenergie für die  $^{19}\text{F}$ - $T_2$ -Relaxation stimmt mit der Aktivierungsenergie für die kürzere  $^7\text{Li}$ - $T_2$ -Komponente (Komponente mit geringerer Mobilität) überein, was auf Ionenaggregate hinweisen würde<sup>141</sup>.

Wie in polymeren Festelektrolyten kann der Anteil der Kationen am Ladungstransport durch Einbau elektronenziehender Gruppen in das Polymergerüst erhöht werden. Eine unkonventionelle Methode liefern Kim et al.<sup>140</sup>. Danach steigen die kationischen Überführungszahlen von Gelelektrolyten, bestehend aus Natrium-Ionomeren auf Methacrylatbasis mit EC und  $\text{LiClO}_4$  als Leitsalz, mit wachsendem Na-Gehalt im Ionomeren auf Maximalwerte um  $t^+ \approx 0,95$  an, bedingt durch die Wechselwirkungen der Kationen des Ionomeren mit den Anionen.

Für **Gelelektrolyte auf der Basis von PAN und PMMA** kann im Ergebnis schwingungsspektroskopischer Untersuchungen (Abs. 2.2.3) davon ausgegangen werden, daß die Ladungsträger bevorzugt mit dem Weichmacher und nicht mit dem Polymeren wechselwirken. Auch in diesen Gelen sind alle Komponenten verträglich. Die DSC-Thermogramme zeigen nur einen Glasübergang. Der Onset der Abnahme der Breite der  $^7\text{Li}$ - bzw.  $^{23}\text{Na}$ - NMR-Signale und die Lage der  $^7\text{Li}$ - bzw.  $^{23}\text{Na}$ -  $T_1$ -Minima ist von der Glasübergangstemperatur abhängig<sup>142,143,144</sup>.

Weitere experimentelle Befunde sind eine Verbreiterung der  $^7\text{Li}$ - bzw.  $^{23}\text{Na}$ - NMR-Signale in Gegenwart des Polymeren, deutlich niedrigere Leitfähigkeiten der Gele im Vergleich zu den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten, eine Verschiebung der  $^7\text{Li}$ - bzw.  $^{23}\text{Na}$ -  $T_1$ -Minima in Gegenwart des Polymeren zu höheren Temperaturen<sup>142,143,144</sup>. Für Gelelektrolyte auf Basis von PMMA ist das  $^7\text{Li}$ -  $T_1$ -Minimum deutlich breiter als bei den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten<sup>142</sup>. Aus diesen Ergebnissen wird abgeleitet, daß die Umgebung der Ladungsträger im Gel verschieden ist von der im korrespondierenden flüssigen Elektrolyten und eventuell Wechselwirkungen zwischen Polymer und Ladungsträgern mit geringer Reichweite vorliegen. Im Fall von Gelelektrolyten auf der Basis von PAN mit einer Mischung aus EC und PC wurde beobachtet, daß die Dielektrizitätskonstante des Gels auch in Abwesenheit des Salzes bei hohen Lösungsmittelgehalten deutlich höher ist als die des reinen Lösungsmittels, was auf Wechselwirkungen zwischen Polymer und Lösungsmittel hinweist, die die experimentellen Befunde ebenfalls erklären sollten<sup>143</sup>.

An Gelelektrolyten auf der Basis von PAN mit Gemischen aus EC und Dimethylcarbonat mit verschiedenen Lithium- und Natriumsalzen wurden druckabhängige  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -Relaxationszeit- und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt<sup>145</sup>. Die Aktivierungsvolumina, ermittelt über die  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -Relaxationszeitmessungen, liegen für die untersuchten Gele und korrespondierenden flüssigen Elektrolyte übereinstimmend im Bereich von 9-12  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Es wird geschlußfolgert, daß die Ladungsträger bevorzugt durch EC und DMC solvatisiert werden. Aktivierungsvolumina für die flüssigen Elektrolyte, bestimmt über druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen, liegen ebenfalls im Bereich 11-12  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Jedoch werden für die Gele deutlich höhere Werte berechnet. Es wird geschlußfolgert, daß die lokale Beweglichkeit der Ladungsträger in den Gelen eingeschränkt ist. Im Ergebnis sinken Relaxationszeit und Leitfähigkeit in Gegenwart des Polymeren. Der Ladungstransport setzt mehr freies Volumen voraus als im flüssigen Elektrolyten<sup>145</sup>.

**Gelelektrolyte auf der Basis von Copolymeren des Polyvinylidenfluorids mit Hexafluorpropylen**, einer Lösung von  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  in einem Gemisch aus EC und PC, hergestellt über die Casting-Technik, sind nach Untersuchungen von Capiglia et al.<sup>146</sup> heterogen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen belegen die heterogene Struktur dieser Elektrolyte mit Porenradien in der Größenordnung von 0,5  $\mu\text{m}$ .

Gel und korrespondierender flüssiger Elektrolyt stimmen bezüglich  $T_g$  überein, der Onset der Verbreiterung der  $^7\text{Li}$ -Signale in der Festkörper-NMR ist nicht an den Glasübergang dieser Elektrolyte gekoppelt, die chemische Verschiebung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{CH}_2$ -Gruppen von EC und PC wird in Gegenwart des Polymeren nur unwesentlich verändert, und die  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -Minima von Gel und korrespondierendem flüssigen Elektrolyten sind weitgehend identisch<sup>147,148</sup>. Es wird abgeleitet, daß das Polymer lediglich eine inerte Matrix für den flüssigen Elektrolyten darstellt. Weitere Untersuchungen<sup>146</sup> zeigen, daß sowohl die Leitfähigkeit als auch die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger mit steigendem Gehalt an Polymerem sinken analog der oben beschriebenen Typen von Gelelektrolyten (Abbildung 2-10), die Korrelation von Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion entsprechend der Nernst-Einstein-Gleichung jedoch nicht gegeben ist. Während die Leitfähigkeit im Konzentrationsbereich 90-60 wt% der flüssigen Phase um 2 Größenordnungen abnimmt, beträgt der Abfall der Selbstdiffusionskoeffizienten von Anionen und Kationen weniger als eine Größenordnung, bzw. die Ladungsträgerdiffusion ist für relativ hohe Salzkonzentrationen von  $c_{\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2} = 2\text{M}$  nur wenig von der Zusammensetzung abhängig

In Gegenwart des Polymeren wird ein leichter Anstieg der kationischen Überföhrungszahl  $t^+$  von ca. 0.43 auf maximal 0.6 beobachtet, der im Gegensatz zu dem oben gesagten auf Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Polymer hindeutet<sup>146</sup>. Auch die kationischen Überföhrungszahlen von Gelen des PVDF mit  $(\text{EG})_n\text{DME}$  sind deutlich höher als die von PEO-Lithiumsalz-Komplexen<sup>215</sup> (Tabelle 2-1). Fontanella et al.<sup>149</sup> sieht die etwas geringere Breite der  $^7\text{Li}$ -NMR-Signale des flüssigen Elektrolyten im Vergleich zu Gelelektrolyten auf der Basis von Copolymeren des Polyvinylidenfluorids mit Hexafluorpropen<sup>149</sup> als Hinweis für solche Wechselwirkungen. Weiterhin deuten die NMR-Daten auf Anioneneffekte. So differieren die Höhe der  $^7\text{Li}$ - $T_1$ -Werte und die Breite der  $^7\text{Li}$ -NMR Signale, wenn  $\text{LiPF}_6$  durch  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  ersetzt wird.

Noch höhere Überföhrungszahlen  $t^+$  mit Werten um 0,8 (Tabelle 2-1) werden von Watanabe et al.<sup>150</sup> für ebenfalls heterogene Gelelektrolyte des PVC mit Dibutylphthalat oder Diökyladipat und  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  angegeben. Vorstellbar ist, daß Anionen, bedingt durch die elektronenziehende Wirkung der Halogenatome, mit Wasserstoffatomen dieser Polymere wechselwirken können.

Die Aktivierungsvolumina für den Ladungstransport in den Gelen, bestimmt über druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen, sind etwas höher als die der korrespondierenden flüssigen Elektrolyte, ebenfalls ein deutlicher Hinweis darauf, daß der Mechanismus des Ladungstransportes im flüssigen Elektrolyt von dem im Gel abweicht, eventuell bedingt durch Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren<sup>149</sup>.

Generell wurden für die Gele auf Basis von PVDF niedrigere Aktivierungsvolumina über druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen bestimmt als für konventionelle polymere Elektrolyte (Abs. 2.3.3).

Somit kann zusammengefaßt werden:

Der Mechanismus des Ladungstransportes in Gelelektrolyten ist abhängig vom Koordinationsvermögen des Weichmachers und des Polymeren für die Ladungsträger. Wechselwirken die Ladungsträger im wesentlichen mit dem Weichmacher, ist ein Ladungstransport wie in flüssigen aprotischen Elektrolyten anzunehmen, die Ladungsträger bilden eine Solvathülle durch Wechselwirkung mit den Solvensmolekülen und wandern mit dieser im elektrischen Feld. Kationische Überföhrungszahlen  $t^+$  mit Werten um 0,5 werden beobachtet (Tabelle 2-1).

Wechselwirken die Ladungsträger gleichzeitig mit dem Polymeren und dem Weichmacher, ist zusätzlich von einem Transport von Kationen entlang der Polymerkette bzw. vielmehr von Austauschprozessen von Ladungsträgern zwischen dem Weichmacher und dem Polymeren auszugehen. Da diese Wechselwirkungen für die beschriebenen Gelelektrolyte hauptsächlich

zwischen den Kationen und dem Polymeren bestehen, ist die kationische Überföhrungszahl in solchen Systemen niedrig.

Ein Vergleich der in konventionellen polymeren Elektrolyten, flüssigen Elektrolyten und Gelelektrolyten erreichbaren kationischen Überföhrungszahlen findet sich in Tabelle 2-1.

Bei höheren Salzkonzentrationen sind Percolationseffekte zwischen Ionenassoziaten nicht auszuschließen. Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion wird i. a. durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben. Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen im Bereich der Werte, die aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit ermittelt wurden.

### 2.4 Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion

Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion stehen über die Nernst-Einstein-Gleichung in Beziehung

$$\sigma = (e^2 N_A / kT) c_o (D^+ + D^-)$$

Gleichung 2-13

Dabei ist  $e$  die Elementarladung,  $N_A$  die Avogadrozahl,  $c_o$  die Salzkonzentration. Das Produkt  $kT$  hat die übliche Bedeutung.

Die separate Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladungsträgern, Weichmacher bzw. Polymer (niedermolekulare Polyether) ist mittels pfg-NMR möglich. Entsprechende Untersuchungen gestatten Aussagen zum Beitrag der Anionen und Kationen zum Ladungstransport, die alternativ nur durch Überführungszahlmessungen zugänglich sind. Die NMR-Methode liefert auch Aussagen zur Verteilung von Diffusionskoeffizienten. Bei den in der Literatur diskutierten Untersuchungen, die flüssige Elektrolyte<sup>90,129</sup>, konventionelle Elektrolyte auf Basis von hochmolekularem PEO<sup>105</sup> und Gelelektrolyte auf Polyether<sup>6,131,151</sup>- und PVDF-Basis<sup>146</sup> umfassen, wird übereinstimmend die Messung eines einzelnen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Lediglich in einer Arbeit von Tsuchiya<sup>152</sup> sind jeweils zwei Diffusionskoeffizienten für die Anionen- und Kationendiffusion in Polyetherurethanen mit LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und (EG)<sub>9</sub>DME angeführt. Da die beiden Anionen-Diffusionskoeffizienten auch in Abwesenheit des Weichmachers gemessen werden, ist anzunehmen, daß das Polymere nicht vollständig vernetzt war.

Bedingt durch die Ionenassoziation und die Koordination von Kationen an Weichmacher und Polymer wäre eine Verteilung von Diffusionskoeffizienten zu erwarten. Die Beobachtung eines einzelnen Diffusionskoeffizienten ist damit erklärbar, daß Bildung und Zerfall von Ionenassoziaten mit einer Geschwindigkeit erfolgen, die außerhalb des Zeitfensters der pfg-NMR liegen<sup>90,129,131</sup>. Nach Abbrent et al.<sup>139</sup> ist für Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in einer Mischung aus (EG)<sub>9</sub>DMA (Monomer) und PC bzw. DMSO von Austauschkorrelationszeit  $\tau_{ex}$  (bestimmt über NMR-Relaxationszeitmessungen) im Bereich von 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-6</sup> s auszugehen. Dagegen liegt die Zeitskala eines PFG-NMR Experiments üblicherweise zwischen 10<sup>-1</sup> und 10<sup>-2</sup> s, d. h. die im Ergebnis von PFG-NMR Untersuchungen in polymeren Elektrolyten gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten müssen generell als mittlere Diffusionskoeffizienten betrachtet werden, die Beiträge von freien Ionen und Ionenpaaren und Ionentriplets bzw. ionischen Spezies, koordiniert am Polymeren, beinhalten.

Da zur Leitfähigkeit nur geladene Teilchen einen Beitrag leisten, werden Abweichungen von Gleichung 2-13 beobachtet, d. h. die experimentell ermittelte Leitfähigkeit ist kleiner als der Wert, der sich aus der Nernst-Einstein-Gleichung errechnen läßt.

In Zusammenhang mit Monte Carlo Simulationen an „lattice gas“-Modellen wird die Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung in der Regel durch Einführung eines Korrekturfaktors  $H_R$  beschrieben (Haven-ratio)<sup>153,154</sup>:

$$\sigma = 1/H_R (e^2 N_A / kT) c_o (D^+ + D^-)$$

Gleichung 2-14

$H_R$  kann durch unabhängige Messungen von Leitfähigkeit  $\sigma$  und Ladungsträgerdiffusion ermittelt werden,  $H_R = D_{exp}/D_{cal} = \sigma_{cal}/\sigma_{exp}$ . Typische Werte liegen im Bereich 1 - 2,5<sup>154</sup>. Die Ursache dieser Abweichungen ist Gegenstand einer Vielzahl von Arbeiten, die auch andere Definitionen zur Beschreibung der Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung benutzen, die sich aber alle leicht

in  $H_R$  umrechnen lassen. Im folgenden wird deshalb nur  $H_R$  zur Beschreibung der Abweichung von der Nernst-Einstein Gleichung verwendet.

Loneragan et al.<sup>154</sup> bezeichnen  $H_R$  als einen Korrekturfaktor, der den Beitrag von Ionenpaaren und Triplets zur Selbstdiffusion beschreibt und als Gradmesser für den wechselseitigen Einfluss geladener Teilchen auf ihre Bewegung angesehen wird. Im Ergebnis von Monte Carlo Simulationen wird festgestellt, daß coulombsche Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern zu einer zusammenhängenden Bewegung (correlated motion) gegensätzlich geladener Ionen führen, die einen Einfluß auf die Leitfähigkeit haben (setzen die Leitfähigkeit herab), der aber gering ist gegenüber dem Einfluß coulombscher Wechselwirkungen auf die Diffusion bzw. auf die Leitfähigkeit<sup>154</sup>.

Ergebnisse an realen Systemen deuten darauf hin, daß es neben der unvollständigen Dissoziation des Salzes weitere Ursachen gibt, die zu einer Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung führen können. So finden Ward et al.<sup>129</sup> zwar eine gute Übereinstimmung zwischen Raman-spektroskopischen Untersuchungen der Ionenassoziation und der Entwicklung von  $H_R$  für Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in DMF. Die Abweichungen von der Nernst-Einstein Gleichung steigen mit wachsender Salzkonzentration (0,14-4,56 mol/kg) an. Untersuchungen an Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in niedermolekularem PEO (1-5 mol/kg)<sup>127,128</sup> bzw in  $(\text{EG})_4\text{DME}$  (0,23-1,88 mol/kg)<sup>129</sup> zeigen jedoch, daß  $H_R$  mit steigender Salzkonzentration, also zunehmender Ionenassoziation, abnimmt. Dies wird damit erklärt, daß bei genügend hohen Salzkonzentrationen, die Abstände zwischen den einzelnen Ionen bzw. Ionenassoziaten so gering werden, daß von einer zusammenhängenden Bewegung benachbarter positiv und negativ geladener Ladungsträger und weniger von der Bewegung diskreter Ionenassoziate auszugehen ist. Verschiedene Autoren werten dieses Ergebnis dahingehend, daß zunehmend Austauschprozesse von Ionen zwischen Ionenassoziaten einen Beitrag zum Ladungstransport liefern (Abs. 2.3.2).

$H_R$  nimmt mit steigender Temperatur sowohl für konventionelle Elektrolyte<sup>128</sup> als auch für Gelelektrolyte<sup>131</sup> mit steigender Ionenassoziation erwartungsgemäß zu.

Für Gele auf der Basis von Polyethern wurde wiederholt eine niedrigere Abweichung von der Nernst-Einstein Gleichung für die Gele, verglichen mit den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten, festgestellt<sup>6,131</sup>. Daraus wird abgeleitet, daß die Ionenassoziation im Gel geringer sein sollte als in der korrespondierenden Flüssigkeit. Dagegen beschreibt Hayamizu<sup>6</sup> eine Zunahme von  $H_R$  für Gele auf der Basis von Polyethern mit  $\gamma$ -Butyrolacton.

Untersuchungen von C.Carpiglia<sup>146</sup> deuten darauf hin, daß Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion in heterogenen Gelelektrolyten auf der Basis von Copolymeren des PVdF mit HVP in unterschiedlicher Weise vom Weichmachergehalt abhängig sind (Abs. 2.3.4), d. h, die Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung könnte auch strukturelle Ursachen haben.

Der Zugang zu pfg-NMR-Untersuchungen ist in der Regel nur in eingeschränktem Maße möglich. Jedoch geben die bestehenden experimentellen Ergebnisse Grund zu der Annahme, daß Untersuchungen zur Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Selbstdiffusion in polymeren Elektrolyten in Kombination mit Raman-spektroskopischen Messungen zur Untersuchung der Ionenassoziation wichtige Hinweise auf den Mechanismus des Ladungstransportes liefern sollten.

### ***2.5 Elektrochemische Probleme bei der Anwendung von polymeren Elektrolyten in Lithiumbatterien***

Voraussetzung für eine Anwendung polymerer Elektrolyte in sekundären Lithiumbatterien sind neben einer hohen Leitfähigkeit insbesondere chemische und elektrochemische Stabilität der Elektrolyte gegenüber den Elektrodenmaterialien. Das erforderliche Spannungsfenster reicht vom Potential der Lithiumabscheidung bzw. -auflösung in Abhängigkeit vom verwendeten Kathodenmaterial bis wenigstens 4V gegen  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Um hohe Li-Zyklenzahlen zu erreichen, muß aus den Elektrolyten abgeschiedenes Li zu nahezu 100% wieder aufgelösbar sein.

Diese Anforderungen sind deswegen problematisch, da es prinzipiell keine Elektrolyte gibt, die gegenüber metallischem Lithium thermodynamisch stabil wären. In jedem Fall wird sich an der Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt eine Oberflächenschicht bilden, die den Ladungsdurchtritt wesentlich beeinflußt, aber auch eine weitere Reaktion zwischen Elektrolyt und Elektrode verhindern kann, wenn ihre Struktur eine vollständige Bedeckung der Elektrodenoberfläche ermöglicht. Die Eigenschaften dieser passivierenden Schicht an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode bestimmen die Selbstentladungsrate, die Leistungsdichte, die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums, die Zyklenstabilität, und nicht zuletzt auch Sicherheitparameter einer Lithiumbatterie.

Neben Lithium werden auch Kohlenstoff- und Legierungsanoden verwendet. Die Potentiallage dieser Elektroden ist in der Regel vergleichbar mit metallischem Lithium, d. h. die passivierenden Reaktionen sollten in ähnlicher Weise ablaufen. Daneben sind Kohlenstoffanoden empfindlich gegenüber der Einlagerung von Lösungsmittelmolekülen. Legierungsanoden konnten sich bisher nicht durchsetzen, da irreversible Strukturveränderungen, ausgelöst durch Volumenveränderungen, die bei der Li - Interkalation und -Deinterkalation auftreten, nicht unterbunden werden können.

Ursprünglich wurde davon ausgegangen, daß, thermodynamisch gesehen, Makromoleküle gegenüber Lithium stabiler sein sollten als flüssige Elektrolyte<sup>155</sup>. Es wurde daher angenommen, daß das mit der Anwendung von Lithiumbatterien verbundene Sicherheitsrisiko durch Verwendung polymerer Elektrolyte gesenkt werden kann. Da aber polymere Elektrolyte gegenüber flüssigen Elektrolyten hinsichtlich der Leitfähigkeit lange Zeit nicht konkurrieren konnten, lag der Forschungsschwerpunkt auf der Beeinflussung der Leitfähigkeit, und die Frage ist bis jetzt weitgehend ungeklärt. Jedoch ist in der Batterieindustrie gegenwärtig ein Trend spürbar, auch polymere Elektrolyte für kommerzielle Batterieanwendungen nutzbar zu machen.

In den folgenden Abschnitten werden die bisher bekannten Ergebnisse auf diesem Gebiet am Beispiel von Lithium als Elektrodenmaterial diskutiert, wobei auf die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Kathode kaum eingegangen wird. Probleme hinsichtlich der Entladecharakteristik einer Lithiumbatterie sind im Fall der Kathode weniger in der Stabilität des Elektrolyten gegenüber der Elektrode<sup>156</sup> als in der Gewährleistung eines permanenten Kontaktes zwischen Elektrolyt und Elektrode zu sehen.

### 2.5.1 Die Grenzfläche zwischen Lithium und Polymerelektrolyt

Impedanzspektren (1 - 1 MHz) von polymeren Elektrolyten, kontaktiert mit Lithium, zeigen die Ausbildung von zwei Halbkreisen, wie es auch für flüssige aprotische Elektrolyte im Kontakt zu Lithium beobachtet wird. Im Frequenzbereich  $< 1$  Hz schließt sich eine Warburg-Impedanz an. Der höherfrequente Halbkreis wird dem Bulk-Widerstand  $R_b$ , der niederfrequente Halbkreis einer Kombination aus Oberflächen- und charge-transfer - Widerstand  $R_e$  zugeordnet. Aus potentiostatischen Untersuchungen zur Entwicklung des Durchtrittswiderstandes  $R_e$  von Lithiumelektroden, die in einem flüssigen Elektrolyten (*in situ*) frisch geschnitten wurden, weiß man, daß die Bildung der Oberflächenschichten auf der Elektrode innerhalb weniger Sekunden abläuft<sup>157</sup>. Die passivierenden Schichten sind jedoch nicht stabil, der Durchtrittswiderstand  $R_e$  steigt kontinuierlich an, d. h. die Korrosion der Elektrode kommt nicht zum Stillstand. In polymeren Elektrolyten erstreckt sich der Prozeß der Passivierung der Elektrode über Stunden bis Tage. In vielen Fällen wird jedoch im Gegensatz zu flüssigen Elektrolyten nach entsprechender Zeit eine Stabilisierung der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erreicht, angezeigt durch Konstanz von  $R_e$ <sup>158,159</sup>.

Da der Durchtrittswiderstand  $R_e$  in den meisten Fällen ein Vielfaches des Elektrolytwiderstandes  $R_b$  ausmacht, kommt dem Ladungsdurchtritt durch die Lithiumdeckschicht entscheidende Bedeutung zu. In Zusammenhang mit flüssigen Elektrolyten wurden zwei prinzipielle Modelle zur Beschreibung der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Lithium entwickelt<sup>160,161,162,163</sup>:

- **SEI** (solid electrolyte interface), Festelektrolyt-Zwischenschicht:

Bei Kontakt mit dem flüssigen Elektrolyten wird Lithium mit einer dichten, ionisch leitenden und passivierenden Schicht bedeckt, deren Zusammensetzung anorganisch geprägt ist. Die Li-Deckschicht ist ein Kationenleiter  $t^+ = 1$ . Der Durchtritt der Kationen durch diese Schicht ist für die Elektrodenkinetik geschwindigkeitsbestimmend, wobei die Ladungsträgerkonzentration nicht von der Schichtdicke abhängig ist ( $\partial n / \partial x = 0$ ). Weitere Kennzeichen sind eine relativ niedrige Kapazität (wenige  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) und eine Tafelgerade über einen Spannungsbereich von einigen 100 mV.

- **PEI** (porous or polymer electrolyte interphase), poröse oder polymere Elektrolyt-Zwischenschicht:

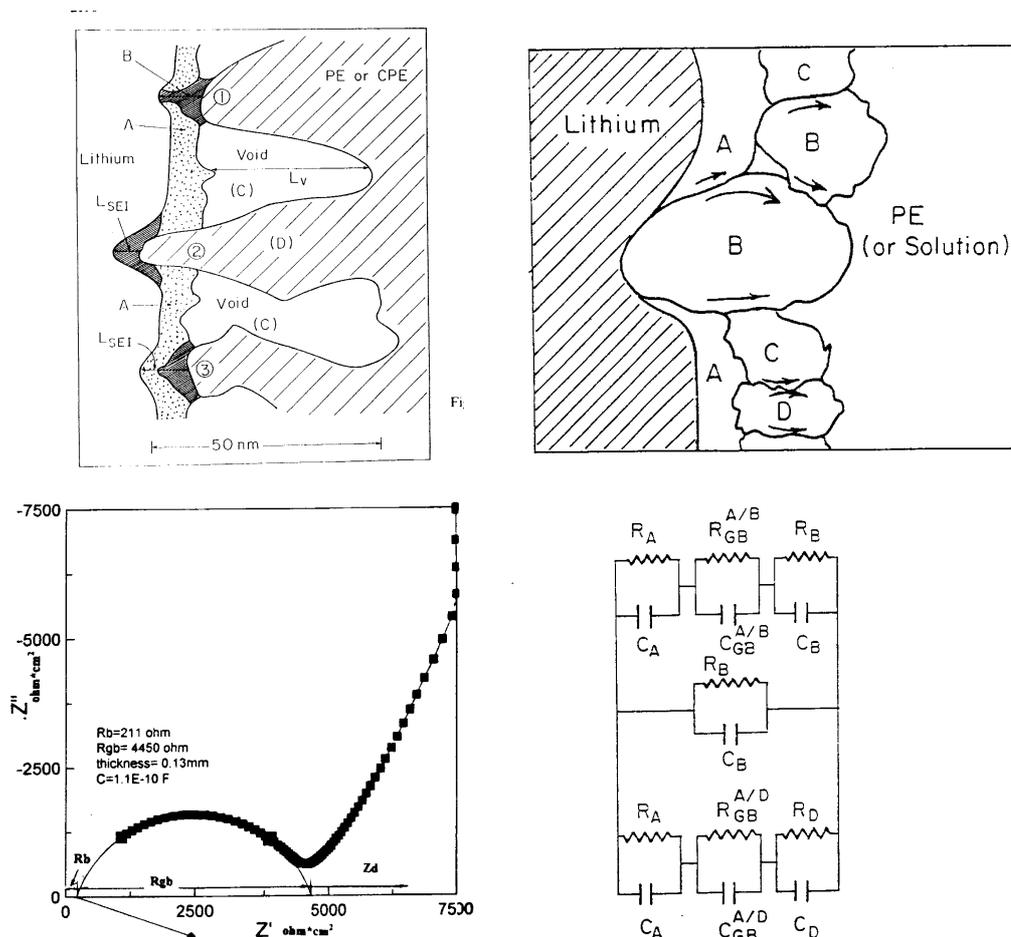
Die Lithiumoberfläche wird von einem elektrisch isolierenden porösen Film organischer Verbindungen bedeckt, deren Poren mit Elektrolyt gefüllt sind. Der Widerstand des Oberflächenfilms hängt ab von der Leitfähigkeit des Elektrolyten in den Poren und dem Anteil des passivierenden Films an der gesamten Oberfläche,  $\partial n / \partial x \neq 0$ . Die Elektrodenkinetik wird in erster Linie durch die Diffusion der Kationen durch den in den Poren enthaltenen Elektrolyten bestimmt. Ein niedrigerer Widerstand und Anstieg der Tafelgerade als im Fall des SEI-Modells sind zu erwarten.

Nach E. Peled et al.<sup>164</sup> ist das PEI-Modell in Bezug auf Lithiumbatterien ungeeignet, da keine thermodynamische Stabilität des Elektrolyten gegenüber Lithium erreicht werden kann. Folglich wird die Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt als SEI-Schicht angesehen. Diese bildet sich bei Kontakt von Elektrode und Elektrolyt, wobei die ursprüngliche Oxidationsschicht auf der Lithiumoberfläche langsam aufgelöst und ersetzt wird. Auf Grund der Rauigkeit des polymeren Elektrolyten sollte zunächst nur ein Teil der gesamten Elektrodenfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten stehen (Abbildung 2-13). Ausgehend von diesen Kontaktstellen bildet sich durch Reaktion zwischen Elektrolyt und Lithium eine heterogene Li-Deckschicht aus, welche aus einer Vielzahl einzelner Partikel besteht (System von Mikrophasen)<sup>165,166</sup>. Es wird angenommen, daß der

Lithiumtransport durch die SEI-Schicht hauptsächlich über die Korngrenzen zwischen den einzelnen Partikeln erfolgt.

Es ist davon auszugehen, daß die endgültige Li-Deckschicht aus mehreren Lagen aufgebaut ist<sup>167</sup>, die sich in der chemischen Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Entfernung zur Anode unterscheiden. In Abhängigkeit von den verwendeten Elektrolytkomponenten konzentrieren sich an der Anodenseite stabile Anionen wie  $S_2^-$  und Halogenide sowie Oxide. An der Elektrolytseite dominieren Reduktionsprodukte wie Polyolefine, oder Zersetzungsprodukte von Alkylcarbonaten, etc.. Impedanzspektrometrische Untersuchungen lassen vermuten, daß die Schichten in Nähe der Elektrode als kompakt und die äußeren Schichten mit Kontakt zum Elektrolyten als porös angesehen werden müssen<sup>168,172</sup>. Für poröse Schichten sprechen auch die Impedanzspektren, die in der Regel bei niedrigen Frequenzen ( $< 1$  Hz) eine Warburg-Impedanz enthalten, die bei einem SEI streng genommen nicht beobachtet werden sollte.

Da im Frequenzbereich zwischen 1 und 100 MHz in der Regel nur zwei Halbkreise zu beobachten sind, wird vorgeschlagen, die Beiträge der einzelnen Mikrophasen der SEI-Schicht hinsichtlich Impedanz und Kapazität im Äquivalenzstromkreis zu einem mittleren Durchtrittswiderstand und zu einer mittleren Durchtrittskapazität zusammenzufassen<sup>164</sup> (Abbildung 2-13).



**Abbildung 2-13**

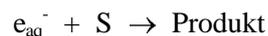
Schematische Darstellung des Anfangs- und Endzustandes der Bildung einer Lithiumdeckschicht, sowie Beispiel eines typischen Impedanzspektrums und eines vereinfachten Äquivalentstromkreises zur Beschreibung der SEI-Schicht, Ref. 165,170

Im Ergebnis der Untersuchung von Li-Oberflächenschichten mittels FTIR-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie, sowie X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Impedanzspektrometrie und Chronopotentiometrie konnte Aurbach an Hand einer Vielzahl von Elektrolytsystemen zeigen, daß Struktur, Impedanz und Oberflächenwiderstand der Li-Deckschicht ganz entscheidend die Zyklisierbarkeit von Lithium bestimmen. Diese erreicht nur dann Maximalwerte, wenn Lithium in Form kompakter glatter Metallflächen auf der Elektrode abgeschieden wird. Im Normalfall wird jedoch die Bildung von dendritischem Lithium beobachtet. Dieses kann durch Ablösen (Brechen) der Dendrite von der Elektrode leicht in elektrochemisch totes Lithium umgewandelt werden, wodurch die Kapazität der Elektrode und damit die Zyklisierbarkeit sinkt. Die Abscheidung von dendritischem Lithium wurde grundsätzlich in Verbindung mit einer unregelmäßigen rauhen Li-Deckschicht beobachtet<sup>169</sup>, kann zu einem gewissen Grad auch über die Stromdichte gesteuert werden (Abs.2.5.2). Eine relativ hohe Li-Zyklisierbarkeit wird z. B. für Lösungen von LiAsF<sub>6</sub> in PC beschrieben, in denen Lithium stabile Deckschichten mit relativ hohem Widerstand aber glatter kompakter Morphologie bildet<sup>172</sup>. Daneben sollte die Li-Zyklisierbarkeit auch vom Durchtrittswiderstand  $R_e$  abhängig sein. Relativ geringe Werte werden beispielsweise für Lösungen von LiClO<sub>4</sub> in PC angegeben. Jedoch ist die Lithiumzyklisierbarkeit in diesem Fall niedriger als aus Lösungen von LiAsF<sub>6</sub> in PC. Daraus wurde abgeleitet, daß die Bildung von homogenen, chemisch stabilen Oberflächenschichten die entscheidende Voraussetzung für die Bildung planarer einheitlicher Lithiumabscheidungen auf der Elektrode und damit für eine hohe Lithiumzyklisierbarkeit ist<sup>172</sup>. Weiterhin wurde gezeigt, daß Morphologie und Stabilität der passivierenden Schichten auf der Lithiumoberfläche von der Elektrolytzusammensetzung abhängig sind und somit über diese gesteuert werden können<sup>168,171,197</sup>.

Peled<sup>170</sup> formuliert 6 Kriterien für einen „guten“ SEI:

- kein Elektronentransport (für niedrige Selbstentladungsrate und hohe Faradaysche-Stromausbeute)
- $t^+ = 1$ , um Polarisierungseffekte, bedingt durch die Ausbildung von Konzentrationsgradienten auszuschließen
- hohe Leitfähigkeit
- einheitliche Morphologie und chemische Zusammensetzung für eine homogene Stromverteilung
- gute Adhäsion an die Elektrode
- mechanische Stabilität und Flexibilität

Ausgehend davon, daß generell eine Reaktion zwischen Elektrode und Elektrolyt stattfinden wird, die Qualität der gebildeten passivierenden Schicht aber davon abhängen wird, wie schnell dieser Prozess erfolgt, schlagen Peled et al.<sup>170</sup> darüber hinaus vor, zur Suche nach geeigneten Precursorverbindungen für die Bildung einer stabilen SEI-Schicht von kinetischen Daten auszugehen, wie sie z. B. in der Datenbank für die Geschwindigkeitskonstante  $k_e$  folgender Reduktion in wässriger Lösung enthalten sind (mehr als 1500 Einträge):



Dabei ist  $e_{aq}^-$  ein hydratisiertes Elektron und S ein Elektronenakzeptor bzw. auch ein Baustein eines für Lithiumbatterien geeigneten Elektrolyten. Vorausgesetzt wird, daß die Reaktivität von S gegenüber  $e_{aq}^-$  vergleichbar ist mit der gegenüber  $e_{sol}^-$  in aprotischen Lösungsmitteln. Es wird angenommen, je höher die Geschwindigkeitskonstante  $k_e$ , desto schneller reagiert die entsprechende Verbindung S mit Lithium und ist damit geeignet, als Precursor für die SEI-Bildung zu dienen. Hohe  $k_e$ -Werte  $> 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  sind beispielsweise für die Reaktion von AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>,  $\gamma$ -Butyrolacton und zyklischen

und linearen Alkylcarbonaten oder  $\text{CO}_2$  mit  $\text{e}_{\text{aq}}^-$  aufgelistet, dagegen niedrige Werte ( $k_e \approx 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) für  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  und Alkylether.

Diese Vorstellungen stimmen relativ gut mit experimentellen Befunden überein. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)<sup>170</sup> zum Beispiel gestattet es, das Profil einer Lithium-Oberflächenschicht zu untersuchen. Elektrolytnahe Bereiche werden zuerst verdampft und elektrodennahe Bereiche zuletzt erfaßt. XPS-Spektren von Oberflächenschichten, gebildet bei Kontakt von Lösungen aus  $\text{LiClO}_4$  oder  $\text{LiBF}_4$  in  $\gamma$ -Butyrolacton mit Lithium, enthalten kaum Hinweise auf Zersetzungsprodukte der Anionen, da die passivierende Schicht hauptsächlich durch Zersetzung des reaktiveren Lösungsmittels gebildet wird. Dagegen deuten die XPS-Spektren von Li-Oberflächenschichten, gebildet in Lösungen von  $\text{LiBF}_4$  in wenig reaktiven Ethern ( $k_e < 10^7$ ), auf Zersetzung des Salzes, da  $\text{B}^0$  in ihnen gefunden wird. Damit wird verständlich, warum Aurbach wiederholt in verschiedenen Lösungsmitteln eine Abhängigkeit der Lithiumzyklisierbarkeit von der Salzkonzentration gefunden hat. Sind „gute“ Oberflächenbildner wie  $\text{LiAsF}_6$  in zu geringen Konzentrationen in der Elektrolytlösung enthalten, wird die passivierende Schicht hauptsächlich durch Zersetzungsprodukte des Lösungsmittels gebildet. Weiterhin bestätigen diese Untersuchungen, daß die SEI-Schichten nicht homogen aufgebaut sein können, da die registrierten XPS-Signale abhängig von der Meßzeit waren. Das bedeutet, daß sich die Zusammensetzung der SEI-Schicht in Abhängigkeit von der Entfernung zur Elektrode ändert.

Additive wie  $\text{CO}_2$  oder Spuren von Wasser können, wie von Aurbach et al.<sup>171,174,172</sup> für eine Vielzahl von Elektrolytlösungen, basierend auf linearen und zyklischen Alkylcarbonaten, aber auch Ethern, demonstriert, die Bildung homogener Li-Oberflächenschichten positiv beeinflussen und eine deutliche Verbesserung der Lithiumzyklisierbarkeit<sup>172</sup> bewirken. Jedoch wird der Zusatz von Wasser als Elektrolytkomponente nicht empfohlen, da eine Verbesserung der Li-Zyklisierbarkeit nur in einem engen Konzentrationsbereich garantiert werden kann, da die in Gegenwart von Wasserspuren gebildeten Oberflächenschichten für die Diffusion weiterer Wassermoleküle durchlässig sind<sup>174</sup>.

Der gravierende Einfluß von Verunreinigungen z.B. Wasserspuren auf die elektrochemischen Eigenschaften verschiedener Elektrolyte gegenüber Lithium und die Zeitabhängigkeit der Oberflächenchemie des Lithiums sind zu berücksichtigen, wenn elektrochemische Daten verschiedener Autoren verglichen werden. Die Herstellung der Lithiumanode wird in den meisten Artikeln nicht angegeben. Auch Resultate, die auf den ersten Blick unter vergleichbaren Bedingungen erhalten wurden, können stark differieren, wie z.B. Aurbach<sup>172</sup> mit Blick auf Untersuchungen zum Verhalten von Lösungen von  $\text{LiClO}_4$  in PC gegenüber Lithiumelektroden bemerkt. Kontroverse Diskussionen betreffen die Vergleichbarkeit und Tauglichkeit elektrochemischer Methoden, z.B. der Nutzung von Mikroelektroden<sup>155</sup> oder von Versuchen in Halb- oder Lithiumzellen, in Bezug auf Aussagen zu Lithiumbatterien.

### 2.5.2 Die elektrochemischen Eigenschaften von Ethern bzw. Polyethern

Die Entwicklung von Bulk-Widerstand  $R_b$  und Durchtrittswiderstand  $R_e$  polymerer Elektrolyte bei Kontakt mit Lithiumelektroden in Abhängigkeit von der Zeit deuten darauf hin, daß die Deckschicht auf der Lithiumoberfläche Formierungsprozessen unterliegt, erklärbar mit dem Ersatz der natürlichen Oxidationsschicht des Lithiums durch eine SEI-Schicht. In der Regel sinkt der Durchtrittswiderstand  $R_e$  beim Lagern einer Lithiumzelle zunächst leicht ab<sup>158,165,173</sup>. Die weitere Entwicklung von  $R_e$  ist von der Stabilität der gebildeten Deckschichten abhängig. Laik et al.<sup>173</sup> beobachteten beim Lagern von Lithiumzellen mit Elektrolyten auf der Basis von Polyetherurethanen (die allgemein als elektrochemisch wenig stabil angesehen werden) einen deutlichen Anstieg von  $R_e$ .

nach Durchlaufen eines Minimums. Im Gegensatz dazu registrieren Watanabe et al.<sup>158</sup> nur geringe Veränderungen von  $R_e$  beim Lagern (600h) von Li-Zellen mit einem polymeren Elektrolyten, bestehend aus einem Copolymeren aus Ethylenoxid und 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl glycidyl ether (P(EO/MEEGE)) und  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  bzw.  $\text{LiClO}_4$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit des Durchtrittswiderstandes  $R_e$  kann eine Aktivierungsenergie berechnet werden. Entsprechende Werte liegen im Bereich 30-90 kJ/mol und sind nach Peled et al. mit der für die Elektrolytleitfähigkeit ermittelten Aktivierungsenergie vergleichbar<sup>165,160</sup>. Ebenfalls nach Peled et al. empfiehlt es sich,  $E_{A\text{SEI}}$  aus der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{SEI}}$  zu berechnen und nicht wie allgemein üblich über den Durchtrittswiderstand  $R_e$ , da dieser von der Kontaktfläche abhängig ist.

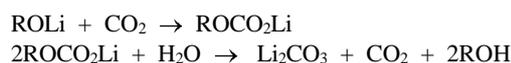
Der Bulk-Widerstand  $R_b$  unterliegt in Abhängigkeit von der Lagerzeit generell relativ wenig Veränderungen<sup>158,173</sup>, d. h. die Zusammensetzung des polymeren Elektrolyten wird durch die mit der Li-Deckschichtbildung verbundenen Reduktionsprozesse kaum beeinflusst.

Nach Untersuchungen von Aurbach et al.<sup>174</sup> ist die Oberflächenchemie von Lithium in Lösungen verschiedener Salze in einfachen Ethern wie Dimethoxyethan, Ethylenglykoldiethylether oder  $(\text{EG})_2\text{DME}$  in weit stärkeren Maße durch Zersetzungsprodukte der Salze und Verunreinigungen wie  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  geprägt, als z. B. in Lösungen von Alkylcarbonaten. Die Reaktivität der Ether, die mit Lithium zu Lithiumalkoxiden reagieren (Schema 1), ist offenbar geringer als die der Leitsalze, deren mögliche Reaktionsprodukte in Schema 2 aufgeführt sind. Diese Untersuchungen sind als Modell für die Reaktivität von Polyethern gegenüber Lithium anzusehen, deren Untersuchung problematisch ist, da sich die in Gegenwart eines polymeren Elektrolyten gebildete passivierende Schicht auf der Lithiumoberfläche nicht isolieren läßt<sup>174</sup>. Es ist anzunehmen, daß die Reaktivität von Polyethern gegenüber Lithium vergleichbar oder noch geringer als die der niedermolekularen Ether ist und der Einfluß der Salze bzw. Verunreinigungen auf die Li-Deckschichtbildung noch gravierender ist.

**Schema 1:** Übersicht über mögliche Reaktionen von Li mit Ethern, Ref 174

- (a)  $\text{ROR}' + \text{e}^- + \text{Li}^+ \rightarrow \text{R}'\text{OR-Li}^+$
- (b)  $\text{R}'\text{OR-Li}^+ \rightarrow \text{R}'\text{OLi} + \text{R}'^\bullet$  or  $\text{ROLi} + \text{R}'^\bullet$
- (c)  $\text{R}'^\bullet + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{R}'\text{H}$  or  $2\text{R}'^\bullet \rightarrow \text{R}'_2$  or  $\text{R}'^\bullet + \text{Li} \rightarrow \text{R}'\text{Li}$
- (d)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \underline{\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}}\downarrow + \bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$   
oder  $\bullet\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$
- (e)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OLi} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \underline{\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}}\downarrow + \bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$   
oder  $\bullet\text{C}_2\text{H}_5 + \underline{\text{LiOCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}}\downarrow$
- (f)  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi} + \text{H}^\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OLi}$
- (g)  $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OLi} + \text{Li} \rightarrow \text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{OLi}$

FTIR-Spektren der Li-Oberflächenschichten weisen darüber hinaus auf die Bildung von  $\text{LiOH}$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  hin. Letzteres kann durch Reaktion von  $\text{ROLi}$  mit Spuren von Wasser und  $\text{CO}_2$  gebildet werden. Die Reaktion sollte schnell und irreversibel ablaufen:



**Schema 2:** Übersicht über mögliche Reaktionen von Li mit verschiedenen Salzen, Ref. 174

- (a)  $\text{LiClO}_4 + 8\text{e}^- + 8\text{Li}^+ \rightarrow \text{LiCl} + 4\text{Li}_2\text{O}$  oder  $\text{LiClO}_4 + \text{ne}^- + \text{nLi}^+ \rightarrow \text{LiClO}_x + (4-x)\text{Li}_2\text{O}$
- (b)  $\text{LiBF}_4 + \text{nLi}^+ \text{ne}^- \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x\text{BF}_y$
- (c)  $\text{LiAsF}_6 + \text{nLi}^+ \text{ne}^- \rightarrow \text{LiF} + \text{Li}_x\text{AsF}_y$
- (d)  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3 + \text{nLi}^+ \text{ne}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4, \text{Li}_2\text{SO}_3, \text{LiF}, \text{Li}_x\text{CF}_y, \text{etc.}$
- (e)  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2 + \text{nLi}^+ \text{ne}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}, \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4, \text{Li}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3, \text{Li}_3\text{N}, \text{LiF}, \text{Li}_x\text{CF}_y, \text{etc.}$

Cyclische Voltammogramme von Lithiumsalz-Lösungen in Dimethoxyethan, Ethylenglykolether oder (EG)<sub>2</sub>DME sind gekennzeichnet durch die irreversible Reduktion von O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>O - Spuren zwischen 2 und 1,2 V (vs. Li/ Li<sup>+</sup>) im ersten Zyklus. Im Spannungsbereich 1,8 - 0,2 V (vs. Li/ Li<sup>+</sup>) erfolgt eine irreversible Zersetzung (Reduktion) von Salz und Lösungsmittel. Im Spannungsbereich 2-3 V (vs. Li/ Li<sup>+</sup>) fließen geringe kapazitive Ströme. Im Normalfall ist davon auszugehen, daß die Oberflächenschichten, gebildet im Bereich niedriger Spannungen, nicht stabil sind und sich im Elektrolyten bei Stromfluß auflösen<sup>174</sup>.

Eine Vielzahl möglicher Leitsalze LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiI, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>177</sup>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>182</sup> sind in polymeren Elektrolyten bis mindestens 4V gegen Li/Li<sup>+</sup> stabil.

Die Lithiumzyklisierbarkeit aus Dimethoxyethan-, Ethylenglykolether- oder (EG)<sub>2</sub>DME-Lösungen ist gering (< 50%)<sup>174</sup> und die Morphologie des abgeschiedenen Lithiums rau und dendritisch<sup>174</sup>.

Arbeiten von Peled et al.<sup>165</sup> (Abbildung 2-13) deuten darauf hin, daß der Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode durch den Andruck beeinflusst werden kann. Experimentelle Befunde in diesem Zusammenhang sind die Temperaturabhängigkeit der Kapazität C<sub>SEI</sub> in Lithiumzellen mit einem Elektrolyten auf Basis von hochmolekularem PEO („void formation“)<sup>165</sup> oder der Anstieg der Austauschstromdichte mit steigendem Druck, gemessen für verschiedene PEO-Li-Salz-Komplexe<sup>175</sup>. Auch die aus der Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte ermittelten Aktivierungsenergien differieren in Abhängigkeit vom Druck: 75-100 kJ/mol für Normaldruck und ca. 29 kJ/mol für hohen Druck<sup>176</sup>. Untersuchungen von Watanabe et al. lassen vermuten, daß ein hoher Anteil flexibler Ethylenoxidseitengruppen am Polymeren den Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode verbessert. Für einen polymeren Elektrolyten, bestehend aus einem Copolymeren aus Ethylenoxid und 2-(2-Methoxyethoxy)ethyl glycidyl ether (P(EO/MEEGE) bzw. für Polyethernetzwerke, die sich allesamt durch einen hohen Anteil an flexiblen EO-Seitenketten auszeichnen, wurden mit steigendem Anteil an EO-Seitengruppen am Polymeren niedrigere Durchtrittswiderstände R<sub>e</sub> und entsprechend höhere Doppelschichtkapazitäten C<sub>e</sub> registriert<sup>158,177</sup>. Für PEO-PMMA-Elektrolyte wird eine signifikante Reduzierung von Deckschichtwiderstand (eine Größenordnung) und -dicke bzw. Verbesserung des Kontaktes zwischen Lithiumelektrode und Elektrolyt infolge Zugabe geringer Mengen von EC bzw. niedermolekularem (EG)<sub>n</sub>DME (M = 500 und 2000 g/mol) beschrieben<sup>178</sup>.

Ein weiterer wichtiger Parameter bei der Beurteilung der Kinetik der Lithiumabscheidung und -auflösung ist die Austauschstromdichte I<sub>ex</sub> (Tabelle 2-6)<sup>173,179,195</sup>. Diese wird in Regel aus dem Anstieg der Kurve im Strom-Spannungsdiagramm im Bereich niedriger Spannungen η bestimmt, für den der folgende Grenzfall der Butler-Volmer-Gleichung gültig ist:

$$I = I_{ex} \eta / RT$$

Gleichung 2-15

Man kann davon ausgehen, daß I<sub>ex</sub> von der Leitfähigkeit der Elektrolyte abhängig ist<sup>195</sup>. In Übereinstimmung damit liegen die in Tabelle 2-6 aufgeführten Austauschstromdichten für Lösungen verschiedener Salze in (EG)<sub>9</sub>DME bei vergleichbaren Temperaturen zwischen den Werten für flüssige und polymere Elektrolyte. Farrington et al.<sup>179</sup> diskutieren einen ähnlichen Verlauf von Austauschstromdichte und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Salzkonzentration. Hingegen finden Peled et al.<sup>183</sup> einen kontinuierlichen Anstieg von I<sub>ex</sub> mit steigender Salzkonzentration in polymeren Elektrolyten auf der Basis von PEO und LiI. Die Austauschstromdichte ist stark von der Temperatur abhängig. Entsprechend der Arrhenius-Gleichung ergibt sich für (EG)<sub>9</sub>DME-LiAsF<sub>6</sub> (0,5M) eine Aktivierungsenergie um 66 - 69 kJ/mol, die im Vergleich zu den wesentlich geringeren Werten von

flüssigen Elektrolyten ( $40 \text{ kJ/mol} < I_{\text{ex}} < 50 \text{ kJ/mol}$ ) mit der Koordination der Kationen durch den Polyether erklärt wird<sup>160</sup>. Fauteux<sup>160,180</sup> beobachtete eine Abnahme der Austauschstromdichte für  $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4$ -Elektrolyte von  $12 \text{ mA/cm}^2$  auf ca.  $50 \mu\text{A/cm}^2$ , bedingt durch Formierungsprozesse in der Li-Deckschicht.

**Tabelle 2-6**

Lithium plating stripping efficiency (Li-eff.), Überspannung  $\eta$  für die Li-Abscheidung und Austauschstromdichte  $I_{\text{ex}}$  für Lösungen von Salzen in Dimethylethern und polymeren Elektrolyten

		$c_{\text{Salz}}$ [mol/kg]	$T$ [°C]	$\eta$ [mV]	Li-eff. [%]	$I_{\text{ex}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	Quelle
(EG) <sub>9</sub> DME	LiAsF <sub>6</sub>	0,5	50	<b>105</b>	<b>93</b>	<b>2,3</b>	155
	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,5	50	<b>105</b>	<b>87</b>		155
	LiBr	0,5	50		<b>40</b>		155
(EG) <sub>4</sub> DME	LiPF <sub>6</sub>	0,5	50	<b>85</b>	<b>90</b>	<b>1,9</b>	181
(EG) <sub>9</sub> DME		0,5	50	<b>110</b>	<b>72</b>	<b>0,38</b>	181
PMEO*		0,5	50	<b>175</b>	<b>58</b>	<b>0,05</b>	181
PEO (5 10 <sup>6</sup> )	LiC(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	EO/Li=10	80		<b>50</b>	<b>5</b>	182
PEO-PMMA, 50wt%	LiClO <sub>4</sub>	0,75**	25		<b>88</b>	<b>0,084</b>	195
(EG) <sub>9</sub> DME	LiBF <sub>4</sub>	0,75	25		<b>76</b>	<b>0,070</b>	
	LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	0,75	25		<b>86</b>	<b>0,070</b>	
P(EO) <sub>n</sub> P(MMA) <sub>0,5</sub> EC, 9% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LiI	EO/Li=9	120			<b>2,3</b>	183
		EO/Li=80	120			<b>0,3</b>	

\* Polymethylenethylenoxid

\*\* bezogen auf den flüssigen Elektrolyten

Brissot et al.<sup>184,185</sup> untersuchten die Abscheidung von Lithium aus  $\text{PEO}_{20}\text{-LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  *in situ* in Lithium/Elektrolyt/Lithium-Zellen unter einem Mikroskop ( $M_{\text{PEO}} = 3 \cdot 10^5 \text{ g/mol}$ ). Erwartungsgemäß wird die Abscheidung von Dendriten beobachtet, deren Form von der Stromdichte abhängig ist. Bei niedrigen Stromdichten ( $I = 0,2 \text{ mA/cm}^2$ ) und während des ersten Zyklus bildeten sich nadelähnliche Dendriten. Für höhere Stromdichten  $I > 0,7 \text{ mA/cm}^2$  erfolgte zunächst die Abscheidung einer kompakten Metallschicht. Erst nach einigen Zyklen wurde die Abscheidung baum- oder buschähnlicher Dendrite registriert, was offensichtlich in Zusammenhang mit einer ungleichmäßigen Stromdichteverteilung, bedingt durch eine uneinheitliche Morphologie der Li-Deckschicht, zu sehen ist, wie von Aurbach und Peled diskutiert. Die Li-Deckschicht wurde bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Die Dendritenbildung ging in jedem Fall von der Kathode und niemals von der Spitze eines schon bestehenden Dendriten aus. Die maximale Dendritengröße  $l_0$  hing von den experimentellen Bedingungen ab, wurde sie erreicht, wuchs der Dendrit anschließend in der Dicke weiter, bzw. es bildete sich ein neuer Dendrit. Es gibt verschiedene Erklärungen für dieses Verhalten. Am wahrscheinlichsten ist, daß die Größe der Dendrite durch passivierende Reaktionen begrenzt ist. In der Regel wurde eine konstante Geschwindigkeit für die Dendritenbildung beobachtet. Diese schien von der Stärke des elektrischen Felds abzuhängen bzw. von der Geschwindigkeit, mit der sich die Anionen von der Arbeitselektrode wegbewegen. Infolge des Stromflusses erfolgte eine Bewegung des Elektrolyten in Richtung der negativen Elektrode, deren Geschwindigkeit von der Stromdichte abhängig zu sein schien. Im Ergebnis lösten sich an der positiven Elektrode Dendriten ab<sup>184,185</sup>.

Auf Grund der niedrigen kationischen Überführungszahlen polymerer Elektrolyte ist die Ausbildung starker Konzentrationsgradienten in Lithium-Zellen zu erwarten. Entsprechende experimentelle

Beobachtungen wurden von Rey et al.<sup>186</sup> beschrieben. In Li/ P(EO)<sub>20</sub>-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ Li-Zellen und Li/ P(EO)<sub>20</sub>-LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/ V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Vollzellen konnte die Ausbildung von Konzentrationsgradienten *in situ* durch Untersuchung von Veränderungen der  $\delta_{\text{CF}_3}$ -Bande Raman-spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>186</sup>. Mathematische Modellierungen an Lithium/Polymerelektrolyt-Zellen zeigen, daß bei Verwendung von Elektrolyten mit einer kationischen Überführungszahl von  $t^+ = 1$  wesentlich höhere Energiedichten und Peak-Stromdichten erreicht werden können, auch wenn die Leitfähigkeit um eine Größenordnung niedriger ist als bei üblichen polymeren Elektrolyten<sup>187</sup>.

Maßnahmen zur Erhöhung der Lithiumzyklisierbarkeit zielen hauptsächlich auf die Bildung stabiler einheitlicher Lithiumdeckschichten ab.

So werden bei Verwendung von LiAsF<sub>6</sub> als Leitsalz, welches sich auch in flüssigen Elektrolyten als guter Deckschichtbildner erwiesen hat<sup>173,179</sup>, Lithiumzyklisierbarkeiten größer 50% registriert (Tabelle 2-6). Daneben bewirkt die Zugabe von Cosolventien wie CO<sub>2</sub>, Dioxolan oder Alkylcarbonaten eine weitere Erhöhung der Li-Zyklisierbarkeit. Eine Verbesserung der Morphologie des aus diesen Lösungen in Gegenwart von EC abgeschiedenen Lithiums ist durch EDAX-Spektren der Lithiumoberfläche angezeigt. Diese zeigen für Lösungen von LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in (EG)<sub>2</sub>DME ausgeprägte F-,S- und O-Signale, bedingt durch die dominierende Rolle des Salzes bei der Bildung der Li-Oberflächenschicht. In Gegenwart von EC ist die Intensität dieser Peaks deutlich geringer, da EC auf Grund seiner höheren Reaktivität die Bildung der Li-Deckschicht dominiert<sup>174</sup>.

Weitere Maßnahmen zur Bildung stabiler Li-Deckschichten mit niedrigem Durchtrittswiderstand sind der Zusatz von nanoporösen keramischer Materialien wie LiAlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder MgO<sup>164,165,188</sup> oder von Ethylaluminiumalkoxiden<sup>189</sup> zum polymeren Elektrolyten sowie die Verwendung reduktionsstabiler Salze (LiI, LiBr)<sup>165</sup>. Eine deutliche Erhöhung der Lithiumzyklisierbarkeit ist nachgewiesen. Scrosati et al.<sup>188</sup> geben für das System PEO<sub>20</sub>LiBF<sub>4</sub>, 20 Ma%  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Lithiumzyklisierbarkeit von 98% an. Es wird angenommen, daß keramische Partikel auf Grund ihrer Lewis-Acidität mit PEO und Verunreinigungen wechselwirken können<sup>7</sup> (impurity getters). Im Ergebnis sinkt die Kristallisationsneigung des PEO, und die Reaktivität von Verunreinigungen gegenüber Lithium wird herabgesetzt. Darüber hinaus wird erwartet, daß die oxidischen Nanopartikel in die SEI-Schicht eingebaut werden und damit den Lithiumionentransport durch die SEI-Schicht über die Korngrenzenleitfähigkeit erleichtern<sup>165,188</sup>. Eine Passivierung der Lithiumoberfläche kann auch durch Aufbringen von oberflächenaktiven Stoffen wie H-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>m</sub>-H auf die Oberfläche des Elektrolytfilms erreicht werden, wie von von Teeters et al.<sup>190,191</sup> beschrieben. Eine signifikante Reduzierung der Durchtrittswiderstände wurde nachgewiesen, weitere elektrochemische Parameter werden gegenwärtig untersucht.

In den letzten Jahren wurden polymere Elektrolyte auf Basis von PEO in Lithiumbatterieprototypen bei Temperaturen oberhalb 60°C getestet.

Peled et al.<sup>192</sup> setzten Elektrolyte auf der Basis von PEO<sub>n</sub>LiI-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erfolgreich als Elektrolyt in wiederaufladbaren Li/FeS<sub>2</sub>-Batterien ein. 500 Zyklen (100% DOD) mit einem Kapazitätsabfall von weniger als 0,1% je Zyklus wurden erreicht. Ähnlich vielversprechende Eigenschaften werden auch von Armand et al.<sup>193</sup> für Li/ PEO LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/ Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> - Batterien beschrieben.

### 2.5.3 Besonderheiten von Gelelektrolyten hinsichtlich der elektrochemische Eigenschaften

Untersuchungen von Hayashi et al.<sup>194</sup> zeigen, daß Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Lösungsmittel Einfluß auf die elektrochemische Stabilität der Elektrolytbestandteile haben können. Es wurde gefunden, daß die Lithiumzyklisierbarkeit in Li/ DME-EC-LiPF<sub>6</sub>/ LiMn<sub>1,9</sub>Co<sub>0,1</sub>O<sub>4</sub> - Zellen (DME - 1,2 Dimethoxyethan) von der Elektrolytzusammensetzung abhängt. Die höchste Li-Zyklisierbarkeit wurde für einen 1M Elektrolyten mit einem Verhältnis DME/EC = 20/80 gefunden. Es wird angenommen, daß die Kationen für diese Zusammensetzung größtenteils durch DME solvatisiert werden. Ist der Anteil von DME größer, wird dieses zunehmend in die Bildung der Li-Deckschicht involviert, ist er kleiner, fehlt zunehmend EC bei der Deckschichtbildung. Die Eigenschaften des entstehenden Filmes führen zu einer rauheren Lithiumabscheidung bzw. zu einem drastischen Absinken der Lithiumzyklisierbarkeit. Bei Gelelektrolyten kann das Polymere in die Wechselwirkungen mit den Ladungsträgern eingreifen. Die Frage ist, ob sich durch ähnliche Zusammenhänge die Lithiumzyklisierbarkeit positiv beeinflussen läßt.

Die vorherrschende Meinung in Bezug auf die elektrochemischen Eigenschaften von Gelelektrolyten in der Literatur ist, daß sich diese wie flüssige Elektrolyte verhalten. Vorteile werden insbesondere in der höheren Leitfähigkeit und hinsichtlich einer Verbesserung des Kontaktes zwischen Elektrode und Elektrolyt gegenüber konventionellen polymeren Elektrolyten gesehen. So zeigen Untersuchungen an Gelelektrolyten auf der Basis von Ethylenglykolmethacrylatnetzwerken mit (EG)<sub>9</sub>DME als Weichmacher, daß Polarisationserscheinungen mit sinkendem Weichmachergehalt zunehmen, was mit der zunehmenden Ausbildung von Konzentrationsgradienten im Elektrolyten erklärt wird<sup>195</sup>. Der Zusatz eines Weichmachers wie EC oder (EG)<sub>9</sub>DME zu PEO/PMMA-LiI erhöht die Austauschstromdichte. Daneben wird der Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt verbessert, angezeigt durch ein Ansteigen der Elektrodenkapazität  $C_{SEI}$  und die Abnahme des Durchtrittswiderstandes  $R_{SEI}$ <sup>165,196</sup>.

Auf der Grundlage umfassender Untersuchungen zur Oberflächenchemie von Lithium in flüssigen Elektrolyten für Lithiumbatterien stellen Aurbach et al.<sup>197</sup> fest: "The use of gel electrolytes in secondary batteries may considerably improve the reversibility of Li metal anodes because of the pressure and surface tension applied to the Li electrodes in them (compared with liquid electrolyte solutions)". Die Wahl des Elektrolyten ist abhängig zu machen von der Wahl der Elektrode (Li-Metall, Kohlenstoffanode, etc.) und den übrigen Elektrolytkomponenten. Während z.B. Alkylcarbonatlösungen allein wie auch in Mischung mit Ethern im Kontakt zu Lithiumanoden problematisch sind, können diese Materialien aber nach Ansicht von Aurbach<sup>197</sup> in Zusammenhang mit Gelelektrolyten verteilt in der polymeren Matrix verwendet werden. Für die Oberflächenchemie von Lithiumanoden ist auch die Elastizität des passivierenden Films entscheidend. Dagegen ist bei Verwendung von Kohlenstoffanoden in erster Linie die Passivierung der Oberfläche des Wirtsgitters dominierend. Die Oberflächenmorphologie spielt eine untergeordnete Rolle, da Li nicht auf der Elektrode abgeschieden, sondern in diese interkaliert wird. Gelelektrolyte sind im Vergleich zu konventionellen polymeren Elektrolyten im Vorteil<sup>198</sup>, da ein optimaler Kontakt zwischen Elektrolyt und Elektrode gewährleistet werden kann.

Wie bereits in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, müssen Gelelektrolyte nicht notwendigerweise auf Polyethern basieren. Häufig untersuchte Gele auf Basis von PAN oder PMMA enthalten zumeist Alkylcarbonate als Weichmacher. Diese Gruppe von Gelen wird im allgemeinen durch Gelieren einer Mischung aller beteiligten Komponenten bei höheren Temperaturen hergestellt. Gelelektrolytnetzwerke auf Basis von Polyethern werden auch häufig durch Photopolymerisation von

Ethylenoxidacrylaten oder -methacrylaten in Gegenwart der übrigen Komponenten hergestellt. D.h, die Chemie der Verbindungen wird komplexer. Die Dicke der Membranen kann aber, vergleichbar mit Cellgard-Membranen, auf wenige Mikrometer reduziert werden und die thermische Stabilität steigt entscheidend. Präparationsverfahren werden unter dem Aspekt der mechanischen Stabilität der Elektrolyte und der Reinheit der Verbindungen optimiert.

Eine Schlüsselstellung bei der Entwicklung von Gelelektrolyten nehmen Polyethernetzwerke, hergestellt durch radikalische Polymerisation von Oligoethylenglykolmethacrylaten in Gegenwart einer Lösung von  $\text{LiAsF}_6$  in EC und PC, ein. Mit diesen von der Firma Valence Technology entwickelten Elektrolyten wurde erstmals eine technische Verfahrenslösung zur Herstellung von Gelelektrolyten vorgestellt, deren Vorteil insbesondere in der Kombination von hoher Leitfähigkeit bereits bei Raumtemperatur und hoher mechanischer und thermischer Beständigkeit liegt. EC wird gezielt als Li-Deckschichtbildner eingesetzt. Eine entsprechende Stabilität der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode sowie eine Lithiumzyklisierbarkeit um 85% werden beschrieben, jedoch nicht mit den Eigenschaften des korrespondierenden flüssigen Elektrolyten verglichen<sup>199,200,201</sup>.

Dagegen konnte am Beispiel von Gelelektrolyten auf der Basis von Polyetheracrylaten, die durch Photopolymerisation in Gegenwart verschiedener flüssiger Elektrolyte mit  $\text{LiBF}_4$  als Leitsalz hergestellt wurden, eine niedrigere Reaktivität der Gele gegenüber Lithium im Vergleich zu dem korrespondierenden flüssigen Elektrolyten nachgewiesen werden (Kono et al., Ref.202). Während der Durchtrittswiderstand  $R_e$  bei flüssigen Elektrolyten nach Durchlaufen eines Minimums drastisch anstieg, wurde das Minimum von  $R_e$  bei den Gelelektrolyten erst nach Stunden erreicht. Aus dem Anstieg der Doppelschichtkapazität  $C_e$  parallel zur Abnahme von  $R_e$  kurz nach dem Bau der Zelle wird geschlußfolgert, daß im Gelelektrolyten in den ersten Stunden der Lagerung eine Vergrößerung der Kontaktfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt erfolgt. Im Verlauf der Zeit wurde auch bei den Gelelektrolyten eine kontinuierliche Erhöhung des  $R_e$ -Wertes beobachtet, jedoch werden die Li-Deckschichten im Gelelektrolyten im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten als deutlich stabiler eingeschätzt. Bei Verwendung von  $\gamma$ -Butyrolacton als flüssige Komponente wird die Li-Deckschicht sogar als stabil angesehen.

Einen weiteren Meilenstein stellen speziell für Lithiuminterkalationselektroden entwickelte Gelelektrolyte auf der Basis von Polyvinylidenfluorid (PVDF) dar<sup>203</sup>. Diese werden in der Regel nach einem aufwendigen mehrere Schritte umfassenden Casting-Verfahren hergestellt, welches von der Firma Bellcore<sup>204,205,206</sup> entwickelt wurde. PVDF-Gele, meistens werden die Copolymere mit HFP (Kynarflex) verwendet, sind heterogen. Ihre Leitfähigkeit hängt entscheidend von der des flüssigen Elektrolyten und dessen Verteilung in den Poren des Polymeren ab (Abs.2.3.4).

Der Hauptgrund für die zögerliche Anwendung dieser Elektrolyte sind nicht die elektrochemischen Eigenschaften, sondern das aufwendige Herstellungsverfahren.

Eine deutlich höhere Reaktivität der Gelelektrolyte gegenüber den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten finden Pistoia et al.<sup>207</sup> für Gele auf der Basis von PAN und PVC. Allgemein wird angenommen, daß die CN-Gruppe von PAN<sup>7,208</sup>, bedingt durch die Acidität des benachbarten Protons und die Cl-Gruppe von PVC mit Lithium reagieren.

Im Fall von Gelen auf der Basis von PAN mit EC, PC oder  $\gamma$ -BL und  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  und  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ <sup>208</sup> konnte das Anwachsen der Deckschichten durch geringe potentiostatische Pulse günstig beeinflusst und im Fall von  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  eine Stabilisierung der Oberfläche erreicht werden. Ungeachtet dieses Verhaltens wurden Gelelektrolyte auf der Basis von PAN intensiv hinsichtlich der Eignung als Elektrolyt in Lithiumzellen mit Kohlenstoffanoden getestet.

Dagegen sind Gele auf Basis PMMA<sup>210</sup> oder auf Basis von Copolymeren aus Methylmethacrylat (MMA) und AN<sup>209</sup> relativ stabil gegenüber Lithium. PMMA-Elektrolyte zeigen ein irreguläres Wachstum von  $R_e$  mit der Zeit. Der Durchtrittswiderstand stabilisiert sich auf einen konstanten Wert. Die Lithiumzyklisierbarkeit (max. 94%) und erreichbare Zyklenzahl sind deutlich höher als bei entsprechenden PAN Elektrolyten<sup>210</sup>. PMMA scheint einen eigenen Beitrag zur Bildung der Li-Deckschicht zu liefern<sup>211</sup>. Gele, hergestellt durch Polymerisation von MMA in Gegenwart eines niedermolekularen EO-PO-Copolymeren mit OH-Endgruppen, zeigten über einen Zeitraum von 350 h stabile  $R_e$ -Werte bei einem PMMA-Anteil >10 wt%. Da die Dicke der Lithiumdeckschicht in Gegenwart von PMMA nicht ansteigt, muß dieser Effekt auf Wechselwirkung der Ladungsträger bzw. der Verunreinigungen mit dem PMMA zurückgeführt werden<sup>211</sup>.

Nach Jung-Ki Park et al.<sup>209,212</sup>, sowie Kono et al.<sup>213</sup> ist die Verträglichkeit des Polymeren mit der flüssigen Phase entscheidend für die Stabilität des Elektrolyten. Der Weichmacher sollte weder auf Grund des Zelldrucks noch bedingt durch elektrochemische Prozesse aus der Polymermatrix austreten. Copolymere des AN mit MMA bzw mit Lithiummethacrylat (LiMA) sind in höherem Maße in der Lage, zyklische Carbonate wie EC aufzunehmen. Die für Gele auf der Basis von Copolymeren des AN mit LiMA beschriebenen elektrochemischen Eigenschaften werden zudem auf Wechselwirkung der LiMA-Gruppe mit EC zurückgeführt, durch die z.B. die Kristallisationsneigung des EC herabgesetzt wird<sup>212</sup>.

Auch PVDF ist gegenüber Lithium höchstwahrscheinlich nicht stabil<sup>214</sup>, jedoch wird in Kombination mit Kohlenstoffelektroden eine stabile Li-Deckschicht erhalten<sup>214,215</sup>.

Vergleichende mikroskopische Untersuchungen zur Li-Zyklisierbarkeit aus flüssigen und polymeren Elektrolyten wurden von Osaka et al.<sup>216</sup> beschrieben. Während im Fall des flüssigen Elektrolyten (1M LiClO<sub>4</sub> in PC) eine dendritische Lithiumabscheidung beobachtet wurde, ist die Lithiumabscheidung aus dem polymeren Elektrolyten (PEO<sub>8</sub> LiClO<sub>4</sub>) deutlich kompakter, jedoch wenig einheitlich. Glatte, kompakte und einheitliche Metalloberflächen werden für Gelelektrolyte auf der Basis von PEO (PEO<sub>8</sub> LiClO<sub>4</sub>, PC)<sup>216</sup> und PVDF (PVdF-HFP- EC/PC = 1/1, 1M LiClO<sub>4</sub>)<sup>217</sup> erhalten, was auf deren höhere Leitfähigkeit und damit verbunden, eine optimale Stromdichteverteilung über die Elektrode zurückgeführt wird. Mit dem PVDF-Elektrolyt werden in diesen nichtoptimierten Zellen eine Zykleneffizienz von 85%, in Gegenwart von CO<sub>2</sub> auch von 90-97% erhalten. Mit dem PEO-Elektrolyten wird eine Lithiumzyklisierbarkeit von 75%, in Gegenwart von CO<sub>2</sub> von ca. 84% angegeben, wobei die Rauigkeit der Li-Metallschicht bei jedem Zyklus (insgesamt 10) anwächst. Die günstigeren Eigenschaften des PVDF-Elektrolyten werden mit der Einbeziehung von Zersetzungsprodukten des Polymeren in die Li-Deckschicht erklärt.

Die Abscheidung einer kompakteren Lithiumschicht aus einem polymeren Elektrolyten (Polyethylenoxidacrylat mit geringem Weichmacheranteil) im Vergleich zu dendritischer Lithiumabscheidung aus einem flüssigen Elektrolyten (PC-LiClO<sub>4</sub>) wird auch von Murata et al.<sup>218</sup> beschrieben. Trotzdem wurde für entsprechende Lithiumbatterien mit Polymerelektrolyt eine ungünstigere Entladecharakteristik festgestellt als im Fall von vergleichbaren Batterien mit flüssigem Elektrolyt, was mit einer Abnahme des Kontaktes zwischen Elektrolyt und Anode bei fortgesetztem Zyklieren erklärt wird<sup>218</sup>.

Dagegen wird für einige Gele auf Polyetherbasis eine höhere Zyklenstabilität von Li/LiCoO<sub>2</sub>-Batterien bei Verwendung von Gelelektrolyten im Vergleich zu Zellen mit flüssigem Elektrolyt beschrieben<sup>219,220</sup>. So konnten mit Gelelektrolyten auf der Grundlage von (EG)<sub>15</sub>DMA und EC/DMC-

LiPF<sub>6</sub> in Li-Ion-LiCoO<sub>2</sub>-Zellen hervorragende Zyklenstabilitäten bei hohen Lade- und Entladeraten erreicht werden, die die Eigenschaften vergleichbarer Zellen mit Cellgard-Membran sogar übertrafen, allerdings erst nach konsequenter Qualitätskontrolle aller verwendeten Elektrolytkomponenten, nach Verbesserung der Schichtmechanik durch Einbeziehung von mit Dimethacrylaten gefropftem PEO und nach Erzeugung von Poren im Schichtgefüge des Elektrolyten durch Einbringen von feinstvermahlenden keramischen Füllstoffen<sup>220</sup>.

Die Zugabe keramischer Pulver ( $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>, Zeolithe) als „impurity getters“ scheint generell vorteilhaft zu sein. Eine deutliche Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften von Gelelektrolyten wird auch für PMMA- und PAN-Systeme beschrieben<sup>7</sup>.

In Verbindung mit Kohlenstoffanoden wird häufig eine Verbesserung der Lithiumzyklisierbarkeit erreicht, wenn die ersten Interkalations- und Deinterkalationszyklen bei tiefen Temperaturen (0°C) durchgeführt werden, wenn die Reduktionsprozesse eingeschränkt sind<sup>221</sup>.

Einen Überblick über Prototypen von Lithiumbatterien mit polymeren Elektrolyten gibt Tabelle III im Anhang. Aufgelistet sind sowohl Batterien mit Lithiumanoden wie auch Kohlenstoffinterkalationsanoden. Das Materialspektrum der Elektrolyte reicht von konventionellen polymeren Elektrolyten auf der Basis von PEO bis hin zu Gelelektrolyten. Entsprechend ist zwischen Anwendungen bei Temperaturen oberhalb 60°C bzw. bei Raumtemperatur zu unterscheiden. Prinzipiell sind Zyklenzahlen >1000 bei moderaten Lade- und Entladeraten realisierbar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß der Einsatz konventioneller polymerer Elektrolyte in Lithiumbatterien gegenwärtig nur für Anwendungen bei höheren Temperaturen möglich ist, auf Grund der unzureichenden Leitfähigkeit. Oberflächenstruktur und Stabilität der Lithiumdeckschicht auf der Anode bestimmen das Li-Zyklisierverhalten. Bei Elektrolyten auf der Basis von Polyethern ist die Lithiumdeckschicht durch Zersetzungsprodukte des verwendeten Salzes und von Verunreinigungen geprägt, da letztere gegenüber Lithium reaktiver sind als das Polymere, deshalb ist ein Zusatz von Elektrolytkomponenten notwendig, die die Oberfläche und Stabilität der Lithiumdeckschicht günstig beeinflussen. Diesbezüglich bieten Gelelektrolyte Vorteile, weil auf Grund der ohnehin komplexeren Zusammensetzung mehr Möglichkeiten gegeben sind, auf die Lithiumdeckschicht Einfluß zu nehmen, z. B. durch Reaktion von Polymergruppen bzw. des Weichmachers mit der Elektrodenoberfläche. Die Reaktivität der flüssigen Komponente von Gelelektrolyten kann durch Wechselwirkung mit dem Polymeren herabgesetzt werden. Eine Reihe von Untersuchungen deuten darauf hin, daß mit Gelelektrolyten eine höhere Lithiumzyklisierbarkeit erreichbar ist als mit flüssigen Elektrolyten in Verbindung mit einer Cellgard-Membran. Wichtig ist ein stabiler Kontakt zwischen Elektrode und Elektrolyt in allen Phasen des Lade- und Entladeprozesses. Zahlreiche Prototypen von Lithium- und Lithiumionen-Zellen belegen die prinzipielle Einsatzbarkeit von polymeren Elektrolyten in wiederaufladbaren Lithiumbatterien.

## Literatur

- <sup>1</sup> W.H.Meyer, *Adv.Mater.* 10 (1998) 439
- <sup>2</sup> H.Cheradame, J.F.LeNest in *Polymer Electrolyte Reviews*, Bd.1, J.R.MacCallum and C.A.Vincent eds., Elsevier 1987
- <sup>3</sup> J.M.Cowie in *Polymer Electrolyte Reviews*, Bd.1, J.R.MacCallum and C.A.Vincent eds., Elsevier 1987
- <sup>4</sup> C.Capaglia, Y.Saito, H.Kageyama, P.Mustarelli, T.Iwamoto, T.Tabuchi, H.Tukamoto, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 859
- <sup>5</sup> C.Roux, J.-Y. Sanchez, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 953
- <sup>6</sup> K.Hayamizu, Y.Aihara, S.Arai, W.S.Price, *Solid State Ionics*, 107 (1998) 1-12
- <sup>7</sup> G.B.Appetecchi, F.Croce, B.Scrosati, *Journal of Power Sources* 66 (1997) 77
- <sup>8</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, E.Strauss, J.Lang, Y.Lavi, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1593
- <sup>9</sup> F.M.Gray in *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publishers, Inc., 1991
- <sup>10</sup> C.A.Vincent, *Prog. Solid St. Chem.* 17 (1987) 145
- <sup>11</sup> T.Yoshihara, H.Tadokoro, S.Murahashi, *J.Chem.Phys.* 41 (1964) 2902
- <sup>12</sup> B.L.Papke, M.A.Ratner, D.F.Shriver, *J.Phys.Chem.Solids* 42 (1981) 493
- <sup>13</sup> H.Tadokoro, Y.Chatani, T.Yoshihara, S.Tarahara, S.Murahashi, *Makromol. Chem.* 73 (1964) 109
- <sup>14</sup> Y.Takahashi, H.Tadokoro, *Macromolecules* 6 (1973) 672
- <sup>15</sup> A.Bernson, J.Lindgren, W.Huang, R.Frech, *Polymer* 36 (1995) 4471
- <sup>16</sup> B.L.Papke, M.A.Ratner, D.F.Shriver, *J.Phys.Chem.Solids* 42 (1981) 493
- <sup>17</sup> P.G.Bruce, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 2077
- <sup>18</sup> P.G.Bruce, S.A.Campbell, P.Lightfoot, M.A.Mehta, *Solid State Ionics* 78 (1995) 191
- <sup>19</sup> A.Bakker (1995) *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 113
- <sup>20</sup> A. Lauenstein, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology* 232
- <sup>21</sup> Greenbaum, *Solid State Ionics* 34 (1989) 275
- <sup>22</sup> M.Forsyth, P.Meakin, D.R.MacFarlane, *J.Mater.Chem.* 7 (1997) 193
- <sup>23</sup> P.G.Bruce, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 88 (1989) 91
- <sup>24</sup> P.Lightfoot, M.A.Mehta, P.G.Bruce, *Science* 262 (1993) 883
- <sup>25</sup> L.M.Torell, P.Jacobsson, D.Sidebottom, G.Petersen, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1037
- <sup>26</sup> W.Huang, R.Frech, P.Johansson, J.Lindgren, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2147
- <sup>27</sup> I.M.Ward, N.Boden, J.Cruickshank, S.A.Leng, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2071
- <sup>28</sup> Y.G.Andreev, P.G.Bruce, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1417
- <sup>29</sup> R.Frech, S.Chintapalli, P.G.Bruce, C.A.Vincent, *J.Chem. Soc. Chem. Commun* (1997) 157
- <sup>30</sup> S.Schantz, J.Sandahl, L.Börjesson, L.M.Torell, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 1047
- <sup>31</sup> S.Schantz, *J.Chem. Phys.* 94 (1991) 6296
- <sup>32</sup> P.Carlsson, J.Swenson, R.L.McGreevy, B.Gabrys, W.S.Howells, L.Börjesson, L.M.Torell, *Physica B*, 234-236 (1997) 231
- <sup>33</sup> W.Wixwat, Y.Fu, J.R.Stevens, *Polymer* 32 (1991) 1181
- <sup>34</sup> M.Forsyth, P.Meakin, D.R.MacFarlane, A.J.Hill, *J.Phys.Condens.Matter* 7 (1995) 7601
- <sup>35</sup> M.Kakahana, S.Schantz, L.M.Torell, *J.Chem. Phys.* 92 (1990) 6271
- <sup>36</sup> D.Fish, J.Smid, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2043
- <sup>37</sup> J.Barthel, „Ionen in nichtwässrigen Lösungen“ in „Fortschritte der physikalischen Chemie“, Dr.Dietrich Steinkopf Verlag
- <sup>38</sup> L.Torell, S.Schantz in „*Polymer Electrolyte Reviews*“ Bd.2, J.R.McCallum, C.A.Vincent eds., Elsevier, 1989
- <sup>39</sup> J.Manning, R.Frech, *Polymer* 33 (1992) 3487
- <sup>40</sup> W.Huang, R.Frech, *Polymer* 35 (1992) 235
- <sup>41</sup> A.Brodin, B.Mattson, K.Nilsson, L.M.Torell, J.Hamara, *Solid State Ionics* 85 (1996) 111
- <sup>42</sup> Y.Dai, Y.Wang, S.G.Greenbaum, S.A.Bajue, D.Golodnitsky, G.Ardel, E.Strauss, E.Peled, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1557
- <sup>43</sup> S.G.Greenbaum, Y.S.Pak, M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, *Solid State Ionics* 31 (1988) 241
- <sup>44</sup> D.Teeters, R.Frech, *Solid State Ionics* 18&19 (1986) 271
- <sup>45</sup> K.Ito, M.Doro, H.Ohno, *Solid State Ionics* 68 (1994) 117
- <sup>46</sup> H.Ohno, K.Ito, *Polymer*, 34 (1993) 4171

- 
- <sup>47</sup> A.Bakker, S.Geji, J.Lindgren, K.Hermansson, M.M.Probst, *Polymer* 36 (1995) 4371
- <sup>48</sup> R.Olender, A.Nitzan, *J. Chem. Phys.* 100 (1) (1994) 705
- <sup>49</sup> R.Olender, A.Nitzan, *J. Chem. Phys.* 100 (3) (1994) 2338
- <sup>50</sup> W.Huang, R.Frech, *Polymer* 35 (1994) 235
- <sup>51</sup> A.Bernson, J.Lindgren, *Solid State Ionics* 60 (1993) 31
- <sup>52</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella in „Polymer Electrolyte Reviews“, Part II, J.R.MacCallum, C.A.Vincent eds., Elsevier 1989
- <sup>53</sup> J.R.MacCallum, C.A.Vincent, in: *Polymer Electrolyte Reviews 1*, J.R.MacCallum, C.A.Vincent editors, Elsevier, 1987
- <sup>54</sup> X.Sun, Y.Lin, X.Jing, *Solid State Ionics*, 83 (1996) 79
- <sup>55</sup> I.Albinsson, B.E.Mellander, J.R.Stevens, *Solid State Ionics* 60 (1993) 63
- <sup>56</sup> A.G.Bishop, D.R.MacFarlane, D.McNaughton, M.Forsyth, *Solid State Ionics* 85 (1996) 129
- <sup>57</sup> R.Frech, S.Chintapalli, *Solid State Ionics* 85 (1996) 61
- <sup>58</sup> D.Fish, J.Smid, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 2043
- <sup>59</sup> A.Bernson, J.Lindgren, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 369
- <sup>60</sup> E.Cazzanelli, G.Mariotto, G.B.Appetecchi, F.Croce, B.Scrosati, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 2379
- <sup>61</sup> Z.Wang, B.Huang, S.Wang, R.Xue, X.Huang, L.Chen, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 778
- <sup>62</sup> S.R.Starkey, R.Frech, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 471
- <sup>63</sup> J.Barthel, H.-J.Gores, L.Kraml, *J.Phys.Chem.* 100 (1996) 1283
- <sup>64</sup> J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores, *J.Electrochem.Soc.*, 143 (1996) 3565
- <sup>65</sup> J.Barthel, R.Buestrich, E.Carl, H.J.Gores, *J.Electrochem.Soc.*, 143 (1996) 3572
- <sup>66</sup> A.Bernson, J.Lindgren, *Polymer* 35 (1994) 4848
- <sup>67</sup> A.Ferry, M.Tian, *Macromolecules* 30 (1997) 1214
- <sup>68</sup> M.B.Armand, J.M.Chabagno, M.J.Duclot, in *Fast-Ion Transport in Solids*, P.Vashita, J.N.Mundy, G.Shenoy editors, Amsterdam 1979
- <sup>69</sup> Y.Zheng, P.V.Wright, G.Ungar, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1161
- <sup>70</sup> D. Golodnitsky, E.Peled, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1431
- <sup>71</sup> P.Lobitz, A.Reiche, H.Füllbier, *Journal of Power Sources* 43-44 (1993) 467
- <sup>72</sup> P.Lobitz, A.Reiche, H.Füllbier, *J. of Power Sources* 43-44 (1993) 467
- <sup>73</sup> G.S.MacGlashan, Y.G.Andreev, P.G.Bruce, *Nature* 398 (1999) 792
- <sup>74</sup> J.J.Fontanella, M.C.Wintersgill, M.K.Smith, J.Semancik, C.G.Andeen, *J.Appl. Phys.* 60 (1986) 2665
- <sup>75</sup> J.Fan, R.F.Marzke, E.Sanchez, C.A.Angell, *J.Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 1178
- <sup>76</sup> J.Sandahl, S.Schantz, L.Börjesson, L.M.Torell, *J.Chem. Phys.* 91 (1989) 655
- <sup>77</sup> S.G.Greenbaum, Y.S.Pak, M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, *Solid State Ionics* 31 (1988) 241
- <sup>78</sup> S.H.Chung, K.R.Jeffrey, D.P.Stevens, *J.Chem.Phys.* 94 (1991) 1803
- <sup>79</sup> C.A.Angell, *Annu. Rev. Phys. Chem* 43 (1992) 693
- <sup>80</sup> M.G.McLin, C.A.Angell, *Solid State Ionics* (1992) 1027
- <sup>81</sup> M.M.Fuson, M.D.Ediger, *Macromolecules* 30 (1997) 5704
- <sup>82</sup> A.Ferry, P.Jacobsson, L.M.Torell, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2369
- <sup>83</sup> M.Forsyth, D.R.MacFarlane, M.Garcia, M.E.Smith, J.H.Strange, *Polymer* 39 (1998) 6261
- <sup>84</sup> C.A.Angell, J.Fan, C.Liu, Q.Lu, E.Sanchez, K.Xu, *Solid State Ionics* 69 (1994) 343
- <sup>85</sup> J.Fan, R.F.Marzke, C.A.Angell, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 293 (1993) 87
- <sup>86</sup> C.A.Angell, C.Liu, E.Sanchez, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 293 (1993) 75
- <sup>87</sup> M.Forsyth, S.Jiazeng, D.R.MacFarlane, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1249
- <sup>88</sup> S.Zhang, Z.Chang, K.Xu, C.A.Angell, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1229
- <sup>89</sup> W.Goretzki, E.Beloritzki, C.Berthier, P.Donoso, M.Armand, *Electrochimica Acta* 37 (1992) 1685
- <sup>90</sup> A.Johansson, A.Gogoll, J.Tegenfeldt, *Polymer* 37 (1996) 1387
- <sup>91</sup> M.J.Williamson, J.P.Southall, H.V.St.A.Hubbard, S.F.Johnston, G.R.Davies, I.M.Ward, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1415
- <sup>92</sup> M.Forsyth, D.R.MacFarlane, P.Meakin, M.E.Smith, T.J.Bastow, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2343
- <sup>93</sup> C.Roux, W.Gorecki, J.Y.Sanchez, E.Beloritzky, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1575
- <sup>94</sup> M.A.Mehta, T.Fujinami, *Chemistry Letters* 1997, 915
- <sup>95</sup> C.A.Vincent, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2035
- <sup>96</sup> E.S.Wu, J.H.Shibata, F.W.Wang, *Polymer* 33 (1992) 1014
- <sup>97</sup> P.Pendzig, W.Dieterich, A.Nitzan, *J. of Non-Cryst. Solids* (1998)

- <sup>98</sup> O.Dürr, P.Pendzig, W.Dieterich, A.Nitzan in: *Solid State Ionics: Science & Technology*, B.V.R.Chowdari editor, World Scientific Publishing Co. 1999
- <sup>99</sup> S.D.Druger, A.Nitzan, M.A.Ratner, *J.Chem. Phys.* 79 (1983) 3133
- <sup>100</sup> S.D.Druger, A.Nitzan, M.A.Ratner, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 1115
- <sup>101</sup> S.D.Druger, M.A.Ratner, A.Nitzan, *Phys.Rev.* B31 (1985) 3939
- <sup>102</sup> S.D.Druger, M.A.Ratner, A.Nitzan, *Solid State Ionics* 18/19 (1986) 106
- <sup>103</sup> M.A.Ratner in „*Polymer Electrolyte Reviews*“ Part1, J.R.MacCallum, C.A.Vincent eds. Elsevier 1987
- <sup>104</sup> A.Nitzan, M.A.Ratner, *J.Phys. Chem.* 98 (1994) 1765
- <sup>105</sup> S.Arumugam, J.Shi, D.P.Tunstall, C.A.Vincent, *J.Phys.: Condensed Matter* 5 (1993) 153
- <sup>106</sup> V.A.Payne, J.H.Xu, M.Forsyth, M.A.Ratner, D.F.Shriver, S.W.de Leeuw, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2087
- <sup>107</sup> M.Forsyth, V.A.Payne, M.A.Ratner, S.W.Leeuw, D.F.Shriver, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1011
- <sup>108</sup> M.H.Cohen, D.Turnbull, *J.Chem. Phys.*, 31 (1959) 1164; D.Turnbull, M.H.Cohen, *J.Chem. Phys.*, 52 (1970) 3038
- <sup>109</sup> J.-L.Souquet, M.Duclot, M.Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149
- <sup>110</sup> B.Haldar, R.M.Singru, K.K.Maurya, S.Chandra, *Physical Review B*, 54 (1996) 54
- <sup>111</sup> Z.L.Peng, B.Wang, S.Q.Li, S.J.Wang, H.Liu, H.Q.Xie, *Physics Letters A* 194 (1994) 228
- <sup>112</sup> C.A.Furtado, G.Goulart Silva, J.C.Machado, M.A.Pimenta, R.A.Silva, *J.Phys.Chem. B* 103 (1999) 7102
- <sup>113</sup> J.R.Stevens, S.H.Chung, P.Horoyksi, K.R.Jeffrey, *J. of Non-Cryst. Solids*, 172-174 (1994) 1207
- <sup>114</sup> Z.L.Peng, B.Wang, S.Q.Li, S.J.Wang, *J.Appl. Phys.* 77 (1995) 334
- <sup>115</sup> P.Bruce, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 354 (1996) 415
- <sup>116</sup> A.O.Porto, G.Goulart Silva, W.F.Magalhaes, *J. Phys. Chem. B* 37 (1999) 219
- <sup>117</sup> Z.L.Peng, Y.Itoh, S.Q.Li, S.J.Wang, *Appl. Phys. A* 63 (1996) 267
- <sup>118</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, M.K.Smith, S.G.Greenbaum, K.J.Adamic, C.G.Andeen, *Polymer* 28 (1987) 633
- <sup>119</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, Y.S.Pak, S.G.Greenbaum, A.Al-Mudaris, C.V.Chadwick, *Polymer* 28 (1987) 633
- <sup>120</sup> Y.Grincourt, M.Henault, M.Duclot, J.-L.Souquet, *J.Phys. Chem. Glasses* 37 (1996) 236
- <sup>121</sup> C.A.Angell, *J.Phys. Chem.* 68 (1964) 218
- <sup>122</sup> M.Duclot, F.Alloin, O.Brylev, J.Y.Sanchez, J.L.Souquet, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics*, Greece, 1999
- <sup>123</sup> H.R.Allcock, M.E.Napierala, D.L.Olmeijer, C.G.Cameron, S.E.Kuharcik, C.S.Reed, S.J.M.O'Connor, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1145
- <sup>124</sup> A.Nishimoto, M.Watanabe, Y.Ikeda, S.Kohjiya, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1177
- <sup>125</sup> M.A.Mehta, T.Fujinami, S.Inoue, K.Matsushita, T.Miwa, T.Inoue, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1175
- <sup>126</sup> C.-H.Kim, J.-K.Park, S.-In Moon, M.-Su Yoon, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1421
- <sup>127</sup> A.Ferry, G.Orädd, P.Jacobsson, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1471
- <sup>128</sup> N.Boden, S.A.Leng, I.M.Ward, *Solid State Ionics* 45 (1991) 261
- <sup>129</sup> M.J.Williamson, J.P.Southall, H.V.St.A.Hubbard, G.R.Davies, I.M.Ward, *Polymer* 40 (1999) 3945
- <sup>130</sup> M.Forsyth, M.E.Smith, P.Meakin, D.R.MacFarlane, *Journal of Polymer Science, B* 32 (1994) 2077
- <sup>131</sup> M.Clericuzio, W.O.Parker, M.Soprani, M.Andrei, *Solid State Ionics* 82 (1995) 179
- <sup>132</sup> C.Labrèche, J.Prud'homme, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 130
- <sup>133</sup> M.Forsyth, P.Meakin, D.R.MacFarlane, A.J.Hill, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2349
- <sup>134</sup> A.J.Hill, D.R.MacFarlane, J.Li, P.L.Jones, M.Forsyth, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 1481
- <sup>135</sup> M.Forsyth, M.Garcia, D.R.MacFarlane, P.Meakin, S.Ng, M.E.Smith, *Solid State Ionics* 85 (1996) 209
- <sup>136</sup> H.Menge, T.Steurich, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1971
- <sup>137</sup> F.Ali, M.Forsyth, M.C.Garcia, M.E.Smith, J.H.Stange, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 (1995) 217
- <sup>138</sup> S.T.C.Ng, M.Forsyth, M.Garcia, D.R.MacFarlane, M.E.Smith, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1551
- <sup>139</sup> J.Kriz, S.Abbrent, J.Dybal, D.Kurkova, J.Lindgren, J.Tegenfeldt, A.Wendsjö, in press
- <sup>140</sup> D.W.Kim, J.K.Park, H.W.Rhee, H.D.Kim, *Polymer Journal*, 26 (1994) 993
- <sup>141</sup> M.Forsyth, M.Garcia, D.R.MacFarlane, S.Ng, M.E.Smith, J.Strange, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 1365
- <sup>142</sup> P.E.Stallworth, S.G.Greenbaum, F.Croce, S.Slane, M.Salomon, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2137
- <sup>143</sup> P.E.Stallworth, J.Li, S.G.Greenbaum, F.Croce, S.Slane, M.Salomon, *Solid State Ionics* 73 (1994) 119
- <sup>144</sup> F.Groce, S.D.Brown, S.G.Greenbaum, S.Slane, M.Salomon, *Chem.Mater.* 5 (1993) 1268

- <sup>145</sup> C.A.Edmondson, M.Wintersgill, J.J.Fontanella, F.Gerace, B.Scrosati, S.G.Greenbaum, *Solid State Ionics* 85 (1996) 173
- <sup>146</sup> C.Capaglia, Y.Saito, H.Yamamoto, H.Kageyama, P.Mustarelli, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1341
- <sup>147</sup> P.Mustarelli, E.Quartarone, C.Capiglia, C.Tomasi, A.Magistris, *Solid State Ionics* 122 (1999) 285
- <sup>148</sup> P.Mustarelli, E.Quartarone, C.Capiglia, C.Tomasi, A.Magistris, submitted to *J. Chem. Phys.*
- <sup>149</sup> P.E.Stallworth, J.J.Fontanella, M.C.Wintersgill, C.D.Scheidler, J.J.Immel, S.G.Greenbaum, A.S.Gozdz, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 739
- <sup>150</sup> A.M.Sukeshini, A.Nishimoto, M.Watanabe, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 385
- <sup>151</sup> K.Hayamizu, Y.Aihara, S.Arai, W.S.Price, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1313
- <sup>152</sup> J.Tsuchiya, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.Vol.135* (1989) 357
- <sup>153</sup> L.Zhang, G.E.Murch, *Defect and Diffusion Forum*, 141-142 (1997) 49
- <sup>154</sup> M.C.Lonergan, D.F.Shriver, M.A.Ratner, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2041
- <sup>155</sup> J.Xu, G.C.Farrington, *Solid State Ionics* 74 (1994) 125
- <sup>156</sup> B.Scrosati, *J.Electrochem. Soc.* 136 (1989) 2774
- <sup>157</sup> M.Odziemkowski, D.E.Irish, *Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3063
- <sup>158</sup> T.Endo, A.Nishimoto, M.Watanabe, K.Miura, M.Yanagida, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 786
- <sup>159</sup> S.E.Sloop, M.M.Lerner, *Solid State Ionics* 85 (1996) 251
- <sup>160</sup> D.Fauteux, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 1199
- <sup>161</sup> J.G.Thevenin, R.H.Müller, *J. of Electrochem. Soc.*, (1987) 273
- <sup>162</sup> J.Thevenin, *J. of Power Sources*, 14 (1985) 45
- <sup>163</sup> M.Garreau, *J. of Power Sources*, 20 (1987) 9
- <sup>164</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, G.Ardel, *J.Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208
- <sup>165</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, G.Ardel, V.Eshkenazy, *Electrochim. Acta* 40 (1995) 2197
- <sup>166</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, G.Ardel, C.Menachem, D.Bar-Tow, V.Eshkenazy, *Mater. Res. Soc. Symp.* 393 (1995) 209
- <sup>167</sup> K.Kanamura, H.Tamura, S.Shiraishi, Z.Takehara, *J. Electroanal. Chem.* 394 (1995) 49
- <sup>168</sup> D.Aurbach, A.Zaban, *Electrochem. Soc.* 141 (1994) 1808
- <sup>169</sup> I.Yoshimatsu, T.Hirai, J.Yamaki, *Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2422
- <sup>170</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, C.Menachem, D.Bar-Tow, *J.Electrochem. Soc.* 145 (1998) 3482
- <sup>171</sup> D.Aurbach, Y.Gofer, M.Ben-Zion, P.Aped, *J.Electroanal. Chem* 339 (1992) 451
- <sup>172</sup> D.Aurbach, A.Zaban, *J.Electroanal. Chem.* 348 (1993) 155
- <sup>173</sup> B.Laik, L.Legrand, A.Chause, R.Messina, *Electrochimica Acta* 44 (1998) 773
- <sup>174</sup> D.Aurbach, E.Granot, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 697
- <sup>175</sup> P.G.Bruce in *Polymer Electrolyte Reviews*, J.R.MacCallum, C.A.Vincent eds., Elsevier 1987
- <sup>176</sup> C.A.C.Sequeira, A.Hooper, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 1131
- <sup>177</sup> M.Kono, E.Hayashi, M.Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1521
- <sup>178</sup> D.Golodnitsky, G.Ardel, E.Peled, *Solid State Ionics* 85 (1996) 231
- <sup>179</sup> J.Xu, G.C.Farrington, *Electrochem. Soc* 142 (1995) 3303
- <sup>180</sup> D.Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1988) 2231
- <sup>181</sup> A.Christie, A.Lisowska-Oleksiak, C.A.Vincent, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 2405
- <sup>182</sup> D.Benrabah, D.Baril, J.-Y.Sanchez, M.Armand, G.G.Grand, *J.Chem.Soc.Faraday Trans.* 89 (1993) 355
- <sup>183</sup> E.Strauss, D.Golodnitsky, G.Ardel, E.Peled, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1315
- <sup>184</sup> C.Brissot, M.Rosso, J.N.Chazalviel, P.Baudry, S.Lascaud, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1569
- <sup>185</sup> C.Brissot, M.Rosso, J.N.Chazalviel, S.Lascaud, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 925
- <sup>186</sup> I.Rey, J.C.Lasségues, P.Baudry, H.Majastre, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1539
- <sup>187</sup> M.Doyle, T.F.Fuller, J.Newman, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 2073
- <sup>188</sup> G.B.Appetecchi, F.Croce, L.Persi, F.Ronci, B.Scrosati, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1481
- <sup>189</sup> Z.Florjanczyk, E.Zygadlo-Monikowska, W.Bzducha, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1203
- <sup>190</sup> M.Le Granvalet-Mancini, L.Honeycutt, D.Teeters, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1491
- <sup>191</sup> R.N.Mason, M.Smith, T.Andrews, D.Teeters, *Solid State Ionics* 118 (1999) 129
- <sup>192</sup> E.Strauss, D.Golodnitsky, E.Peled, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1519
- <sup>193</sup> K.Zaghib, M.Simoneau, M.Armand, M.Gauthier, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 300
- <sup>194</sup> K.Hayashi, Y.Nemoto, S.Tobishima, Y.Sakurai, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 782
- <sup>195</sup> M.Morita, T.Fukumasa, M.Motoda, H.Tsutsumi, Y.Matsuda, T.Takahashi, H.Ashitaka, *Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3401
- <sup>196</sup> X.Andrieu, J.P.Boeueve, T.Vicedo, *Journal of Power Sources* 43-44 (1993) 445

- 
- <sup>197</sup> D.Aurbach, B.Markovski, M.D.Levi, E.Levi, A.Schechter, M.Moshkovich, Y.Cohen, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 95
- <sup>198</sup> K.Zagib, Y.Choquette, A.Guerfi, M.Simoneau, A.Bélangier, M.Gauthier, *J.of Power Sources* 68 (1997) 368
- <sup>199</sup> R.Huq, R.Koksbang, O.E.Tonder, G.C.Farrington, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 1681
- <sup>200</sup> R.Huq, G.C.Farrington, *Solid State Ionics*, 57 (1992) 277
- <sup>201</sup> I.I.Olsen, J.Barker, R.Koksbang, *Solid State Ionics* 83 (1996) 125
- <sup>202</sup> M.Kono, M.Nishiura, E.Ishiko, *J.of Power Sources* 81-82 (1999) 748
- <sup>203</sup> J.M.Tarascon, A.S.Gozdz, C.Schmutz, F.Shokoohi, P.C.Warren, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 49
- <sup>204</sup> A.S.Gozdz, C.N.Schmutz, J.M.Tarascon, US Patent No.5,296,318, 1994
- <sup>205</sup> A.S.Gozdz, C.N.Schmutz, J.M.Tarascon, P.C.Warren, US Patent No.5,418,091, 1995
- <sup>206</sup> A.S.Gozdz, J.M.Tarascon, P.C.Warren, US Patent No.5,460,904, 1995
- <sup>207</sup> G.Pistoia, A.Antonini, G.Wang, *Journal of Power Sources* 58 (1996) 139
- <sup>208</sup> F.Croce, F.Gerace, G.Dautzenberg, S.Passerini, G.B.Appetecchi, B.Scrosati, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 2187
- <sup>209</sup> D.-W.Kim, Y.-R.Kim, J.-K.Park, S.-I.Moon, *Solid State Ionics* 106 (1998) 329
- <sup>210</sup> G.B.Appetecchi, F.Croce, B.Scrosati, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 991
- <sup>211</sup> W.Wieczorek, J.R.Stevens, *J.Phys.Chem.B* 101 (1997) 1529
- <sup>212</sup> K.-H.Lee, J.-K.Park, W.-J.Kim, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1301
- <sup>213</sup> M.Kono, M.Nishiura, E.Ishiko, T.Sada, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1307
- <sup>214</sup> H.S.Choe, J.Giaccai, M.Alamgir, K.M.Abraham, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 2289
- <sup>215</sup> K.M.Abraham, Z.Jian, B.Carroll, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1978
- <sup>216</sup> T.Osaka, T.Homma, T.Momma, H.Yarimizu, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 421 (1997) 153
- <sup>217</sup> T.Osaka, M.Kitahara, Y.Uchida, T.Momma, K.Nishimura, *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 734
- <sup>218</sup> T.Noda, S.Kato, Y.Yoshihisa, K.Takeuchi, K.Murata, *J. of Power Sources* 43-44 (1993) 89
- <sup>219</sup> Y.Matsuda, N.Namegaya, *J. of Power Sources* 81-82 (1999) 762
- <sup>220</sup> BMBF-Abschlußbericht 1999, FK 03 N 3007 B9, Polymere Elektrolyte für wiederaufladbare Lithiumbatterien
- <sup>221</sup> L.Christie, A.M.Christie, C.A.Vincent, *J. of Power Sources*, 81-82 (1999) 378

### ***3. Gelelektrolyte, hergestellt durch Photopolymerisation***

Die folgenden Seiten geben einen Überblick über den Verlauf der Polymerisation, die Struktur und die thermischen Eigenschaften sowie die Ionenassoziation in Gelelektrolyten auf der Basis von Oligo(ethylenglykol)<sub>n</sub>dimethacrylaten ((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 3, 9 und 23<sup>1</sup> sowie von Gelelektrolyten auf der Basis alternierender Copolymere aus Maleinsäureanhydrid (MAN) und Oligo(ethylenglykol)<sub>4</sub>divinylether ((EG)<sub>4</sub>DVE)<sup>2,3</sup>. Die Gele wurden durch Photopolymerisation der Monomere in Gegenwart von zumeist (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher und dem Leitsalz LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> hergestellt.

Um die Polarität der auf (EG)<sub>n</sub>DMA basierenden Elektrolyte zu erhöhen, wurden polare Comonomere wie Cyanomethylmethacrylat (CyMA)<sup>4,5</sup>, Acrylnitril (AN)<sup>6,7</sup> und Cyclocarbonatpropylmethacrylat (CPMA)<sup>16</sup> in das Polymergerüst eingebaut bzw. polare Weichmacher verwendet, wie cyanethylierte Oligoethylenglykole ((EG)<sub>n</sub>CN), Dicyanessigester von Ethylenglykolen (EG)<sub>n</sub>DCA oder Propylencarbonat (PC)<sup>8,9</sup>.

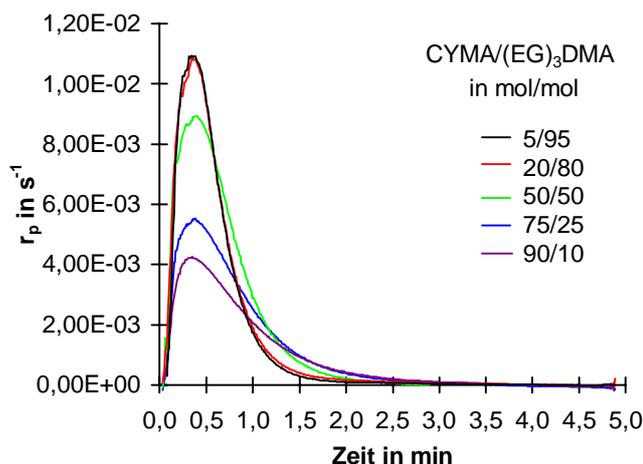
Die Variation der Zusammensetzung der Monomermischung hat grundlegenden Einfluß auf den Polymerisationsverlauf und auf die Struktur der gebildeten Gelelektrolyte. Strukturelle Aspekte wurden bei der Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften von Gelelektrolyten in der Literatur bisher kaum berücksichtigt. Die Ausführungen in Abs. 3 und 5 zeigen jedoch, daß sie letztere maßgeblich beeinflussen können. Die Ergebnisse entstanden im Rahmen des BMBF-Projektes „Polymere Elektrolyte für wiederaufladbare Lithiumbatterien“. Sie wurden soweit zusammengefaßt, wie sie zum Verständnis der in Abs. 5 dargestellten Resultate notwendig sind.

#### ***3.1 Polymerisation und Polymerisationsverlauf***

Der Verlauf der Photopolymerisation verschiedener (EG)<sub>n</sub>DMA in unterschiedlichen Weichmachern wurde im Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) mit Photoaufsatz an Hand der frei werdenden Polymerisationswärme untersucht<sup>10,5</sup>.

Der Polymerisationsverlauf (Abbildung 3-1) ist generell gekennzeichnet durch endliche Anfangsgeschwindigkeiten, die für vernetzende Polymerisationen typische schnelle Zunahme der Geschwindigkeit bis zu einem Maximum  $r_{\max}$  und daran anschließend einen Geschwindigkeitsabfall. Nach ca. 3 min Belichtungszeit waren meistens Umsätze  $\geq 95\%$  der C=C-Doppelbindungen erreicht, was durch Raman-spektroskopische Bestimmung des Restgehalts an C=C-Doppelbindungen bestätigt wurde.

Im Ergebnis dieser Untersuchungen kann festgestellt werden, daß die Bruttogeschwindigkeitskonstanten der Polymerisation, bedingt durch den Geleffekt, mit steigender Viskosität der Polymerisationslösung zunehmen (Tabelle 3-1), d. h. steigende Molekülgröße sowohl des Monomeren als auch des Weichmachers sowie der Zusatz von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> führen zu einer Beschleunigung der Polymerisation<sup>10</sup>. Dagegen wurde in Gegenwart niedermolekularer Weichmacher mit niedriger Viskosität vielfach nur ein reduzierter Umsatz registriert, der aber durch thermische Nachpolymerisation vervollständigt werden konnte<sup>14</sup>.

**Abbildung 3-1**

Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit der Copolymerisation von  $(EG)_3DMA$  mit  $CYMA$  in Gegenwart von 75 wt%  $(EG)_{11}DME$ , 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$  und 2 Mol% Lucirin, Ref.5

**Tabelle 3-1**

Polymerisationsgeschwindigkeitskonstanten von  $(EG)_nDMA$  mit  $n = 3, 9$  und  $23$  in Gegenwart verschiedener Weichmacher und 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$ , initiiert durch 2 Mol% Lucirin bei  $30^\circ C$ , Ref. 14

n ( $EG$ ) <sub>n</sub> DMA	Weichmacher Typ	wt%	Bruttogeschwindig- keitskonstante bei $r_{max}$ [ $10^{-2}$ kg/mol/s]	C=C-DB- Umsatz in % (Raman- Spektren)
3	$(EG)_{11}DME$	70	1,91	97,2
9	$(EG)_{11}DME$	40	4,46	99,2
23	$(EG)_{11}DME$	50	4,46	95
	$(EG)_4DME/(EG)_{11}DME = 1g/1g$	50	3,39	93,8
	$(EG)_4DME$	50	2,41	89,4
	$(EG)CN_2$	50	2,85	92,6
	$(EG)_2CN_2$	50	2,27	89,5

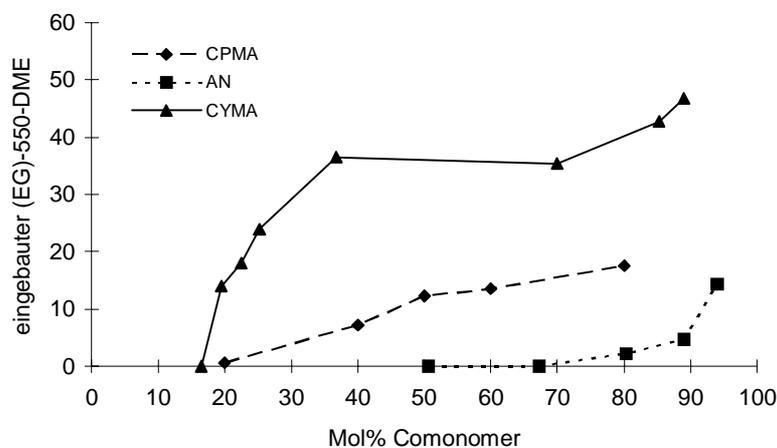
Am Beispiel der Photopolymerisation von  $(EG)_3DMA$  mit  $CyMA$  wurde der Verlauf der Copolymerisation untersucht. Er erfolgt mit höherer Geschwindigkeit als die Homopolymerisation. Mit steigendem  $CyMA$ -Gehalt nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit jedoch ab, erklärbar mit der sich vermindernden Viskosität und der zunehmenden Tendenz zu Abbruchsreaktionen<sup>5</sup>.

Die alternierende Copolymerisation von  $MAN$  mit  $(EG)_4DVE$  verläuft über die Bildung eines Charge transfer-Komplexes im Molverhältnis 2:1. Die Anregung des Elektronenübergangs vom Donator zum Akzeptor bei Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 280 nm (Absorptionsmaximum) führt zur Radikalbildung, so daß diese Copolymerisation ohne Photoinitiator durchgeführt werden kann. Um einen vollständigen Umsatz zu erreichen, wurden  $MAN$  und  $(EG)_4DVE$  stets im Molverhältnis 2:1 eingesetzt. Die alternierende Copolymerisation von  $MAN$  und  $(EG)_4DVE$  erfordert etwas längere Belichtungszeiten (ca. 15 min), verläuft aber ebenfalls in Gegenwart von  $LiCF_3SO_3$  beschleunigt<sup>5</sup>.

Die Vernetzungsdichte von Poly( $MAN$ -alt- $(EG)_4DVE$ ) erwies sich für praktische Anwendungen als zu hoch (Abs.3.2). Um die Netzwerkdichte zu verringern, wurden  $MAN$  und  $(EG)_4DVE$  mit Butylvinylether (BVE) bzw. Ethoxytri(ethylenglykol)methacrylat ( $EtO(EG)_3MA$ ) terpolymerisiert. Im ersten Fall wurde das Molverhältnis von Vinylether-Doppelbindungen zu  $MAN = 1:1$  bei sukzessiver Substitution von  $(EG)_4DVE$  durch BVE konstant gehalten.  $EtO(EG)_3MA$  dagegen wurde

als „neutrales“ Termonomer der 2:1 mol/mol MAN/(EG)<sub>4</sub>DVE-Mischung zugesetzt. Raman-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß EtO(EG)<sub>3</sub>MA über den gesamten Polymerisationsverlauf im konstanten Verhältnis statistisch in das Terpolymer eingebaut wird<sup>5</sup>.

Sol-Gel-Analysen ergaben, daß der Weichmacher (EG)<sub>11</sub>DME bei Gehalten ≤ 50 wt% in der Ausgangsmischung durch Kettenübertragungsreaktionen auf die Ethylenoxid-Einheiten in das Polymernetzwerk eingebaut werden kann. Ein verstärkter Einbau des Weichmachers wurde für Gelelektrolyte auf der Basis von Copolymeren des (EG)<sub>23</sub>DMA mit polaren Comonomeren festgestellt (Abbildung 3-2). Dagegen kann der Effekt bei Verwendung von kurzkettigen (EG)<sub>n</sub>DME und von Monomeren mit niedriger Ethylenoxid-Spacerlänge, wie (EG)<sub>3</sub>DMA, vernachlässigt werden<sup>10</sup>. Auch bei Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Gelen, polymerisiert in Gegenwart von mindestens 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME ist der Weichmachereinbau vernachlässigbar klein.



**Abbildung 3-2**  
Einbau von (EG)<sub>11</sub>DME in das Polymernetzwerk bei Copolymerisation von (EG)<sub>23</sub>DMA mit verschiedenen polaren Monomeren, Ref. 8

### 3.2 Struktur und Netzwerkdichte

Die mechanische Stabilität und die thermischen Eigenschaften der Gelelektrolyte werden natürlich entscheidend durch die Vernetzungsdichte ihrer Polymermatrix beeinflusst. Diese kann auf der Grundlage von DMA-Messungen an vollständig extrahierten Netzwerken beurteilt werden. Die Bestimmung des Schermoduls  $G'$  bei Temperaturen von  $T = T_g + 50^\circ\text{C}$  gestattet die Berechnung der mittleren Molmassen  $M_c$  der Netzketten zwischen den Netzknoten mit folgender Gleichung:

$$G' = \frac{(f-2)}{f} * \left( \frac{\rho * R * T}{M_c} \right)$$

Gleichung 3-1

- $G'$  Schermodul
- $\rho$  Dichte des Polymeren
- $T$  Temperatur (in K)
- $R$  Gaskonstante des idealen Gases (in  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
- $f$  Funktionalität
- $M_c$  Mittlere Netzbogenmolmasse zwischen den Netzknoten

Die Beziehung gilt unter Annahme des nicht-affinen Phantommodells<sup>11</sup>. Es wurde im Kompressionsmodus gearbeitet. Schermodul  $G'$  und Speichermodul  $E'$  sind dabei über die Beziehung  $G' = E'/3$  miteinander verknüpft.

Aufgrund der hohen Vernetzerkonzentration wird für die untersuchten Gele ein Netzwerk mit der Funktionalität  $f = 3$  zugrunde gelegt.

Die theoretischen Netzbogenlängen  $M_{c \text{ theor.}}$  wurden unter Annahme der Bildung eines idealen Netzwerkes aus den Ansatzgrößen der Monomere unter Berücksichtigung der Molmassen der Vernetzer (EG)<sub>3</sub>DMA bzw. (EG)<sub>4</sub>DVE berechnet<sup>5</sup>.

Für Netzwerke auf Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA), hergestellt durch Massepolymerisation, wurden niedrigere mittlere Kettenlängen  $M_{c \text{ exp.}}$  ermittelt, als theoretisch zu erwarten. Diese können durch Kettenübertragungsreaktionen auf den Ethylenoxid-Spacer des Monomeren erklärt werden.

Im Gegensatz dazu wurden für die untersuchten Gelelektrolyte nach der Extraktion wesentlich höhere  $M_{c \text{ exp.}}$ -Werte bestimmt, als theoretisch zu erwarten (Tabelle 3-2). Als Ursache werden Zyklisierungsreaktionen angesehen, d. h. intramolekulare Reaktionen der hängenden Doppelbindung des vernetzenden Monomers mit dem Primärradikal des eigenen Grundbausteins, die mit steigender Verdünnung begünstigt ablaufen. Zyklisierungsreaktionen wurden insbesondere beobachtet bei Poly((EG)<sub>3</sub>DMA), hergestellt im kürzerkettigen Weichmacher<sup>1</sup>. Generell erwiesen sich die untersuchten Netzwerke auf Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) bzw. von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) als relativ hoch vernetzt.

**Tabelle 3-2**

Überblick über  $M_c$ -Werte von extrahierten Netzwerken auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA), polymerisiert in Substanz und in Gegenwart unterschiedlicher Weichmachergehalte sowie 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (Ref. 1), im Vergleich zu  $M_c$ -Werten von Netzwerken extrahierter Terpolymere, basierend auf MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit BVE oder EtO(EG)<sub>3</sub>MA, die in Gegenwart von (EG)<sub>11</sub>DME und 0,5 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> polymerisiert wurden (die Angabe des Termonomergehaltes in wt % bezieht sich jeweils auf  $m_{\text{MAN}+(\text{EG})_4\text{DVE}}$ , Ref.5

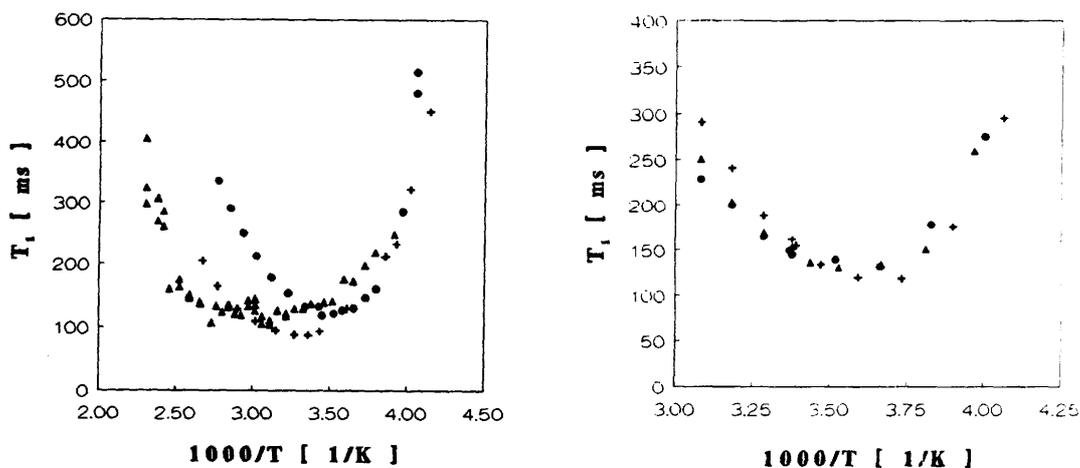
(EG) <sub>n</sub> DMA)	Weichmacher	wt% WM	$M_{c \text{ theor.}}$ [g/mol]	$M_{c \text{ exp.}}$ [g/mol]
<u>(EG)<sub>23</sub>DMA</u>	-	-	570	350
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	570	820
	(EG) <sub>4</sub> DME	50	570	630
<u>(EG)<sub>9</sub>DMA</u>	-	-	255	260
	(EG) <sub>11</sub> DME	40	255	300
	(EG) <sub>4</sub> DME	40	255	495
<u>(EG)<sub>3</sub>DMA</u>	-	-	127	355
	(EG) <sub>11</sub> DME	60	127	365
	(EG) <sub>4</sub> DME	60	127	470
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA)</u>				
CyMA-Gehalt in Mol%				
5	(EG) <sub>11</sub> DME	75	129	500
20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	134	520
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	158	2200
75	(EG) <sub>11</sub> DME	75	221	4090
90	(EG) <sub>11</sub> DME	75	407	4960
<u>Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)</u>				
	-	-	172	104
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	172	668
	(EG) <sub>11</sub> DME	75	172	623
<u>Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE)-BVE)</u>				
[BVE]/[(EG) <sub>4</sub> DVE]				
5/95	(EG) <sub>11</sub> DME	75	175	544
20/80	(EG) <sub>11</sub> DME	75	185	980
50/50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	222	1490
75/25	(EG) <sub>11</sub> DME	75	320	10448
95/5	(EG) <sub>11</sub> DME	75	1113	20313
<u>Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE)-EtO(EG)<sub>3</sub>MA)</u>				
Ma % EtO(EG) <sub>3</sub> MA				
5	(EG) <sub>11</sub> DME	75	177	898
10	(EG) <sub>11</sub> DME	75	183	1310
20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	194	1582
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	227	18408

Eine deutliche Aufweitung des Netzwerkes bzw. die Reduzierung der Netzwerkdichte kann durch Copolymerisation des  $(EG)_3DMA$  mit CyMA bzw. die Terpolymerisation von MAN und  $(EG)_4DVE$  mit BVE bzw.  $EtO(EG)_3MA$  erreicht werden, was wiederum auf Zyklisierungsreaktionen zurückgeführt wird. Bei den alternierenden Copolymeren scheint diesbezüglich der statistische Einbau von  $EtO(EG)_3MA$  effektiver zu sein als der Einbau von BVE an Stelle von  $(EG)_4DVE$ .

Ein Einfluß des Weichmachergehalts auf  $M_c$  wurde bei der alternierenden Copolymerisation von MAN und  $(EG)_4DVE$  im Bereich zwischen 50 bis 75 wt%  $(EG)_{11}DME$  nicht festgestellt (Tabelle 3-2)<sup>5</sup>.

Steurich et al.<sup>12,13</sup> untersuchten den Einfluß der Flexibilität des Polymernetzwerkes bzw. der Beweglichkeit von  $(EG)_{11}DME$  in Abhängigkeit von der Konzentration des Salzes und des Comonomeren AN auf die Leitfähigkeit in Gelen auf Basis von  $(EG)_nDMA$  mittels  $^1H-NMR$   $T_1$ -Relaxationszeitmessungen. Übereinstimmend mit der Literatur wird zunächst festgestellt, daß die  $T_1$ -Minima mit steigender Salzkonzentration zu höheren Temperaturen verschoben werden, sowohl für das Gel, als auch für den flüssigen Elektrolyten, wobei die  $T_1$ -Minima der Gele erwartungsgemäß bei höheren Temperaturen zu finden sind als die des flüssigen Elektrolyten.

Die Aktivierungsenergie für die  $^1H-T_1$ -Relaxationszeit in einer Lösung von 0,72 mol/kg  $LiCF_3SO_3$  in  $(EG)_{11}DME$  wurde mit 26 kJ/mol angegeben, vergleichbar mit den Werten für die Aktivierungsenergie, bestimmt aus der Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Selbstdiffusion (Abs.5.3.3.3).



**Abbildung 3-3**

$^1H-T_1$  Relaxationszeitverhalten für extrahierte Polymernetzwerke auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  mit  $n=9$  ( $\blacktriangle$ ),  $n=14$  ( $+$ ) und  $n=23$  ( $\bullet$ ), Ref. 12

$^1H-T_1$  Relaxationszeitverhalten für Gelelektrolyte mit  $(EG)_{11}DME$  auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  mit  $M_c=1200$  g/mol ( $\bullet$ ),  $M_c=2800$  g/mol ( $\blacktriangle$ ) und  $M_c=6600$  g/mol ( $+$ ), Ref. 12

Während für extrahierte Gele eine deutliche Abhängigkeit der  $T_1$ -Minima von der EG-Spacerlänge des Dimethacrylates zu beobachten war, die  $T_1$ -Minima verschieben sich mit steigender EG-Spacerlänge zu tieferen Temperaturen (Abbildung 3-3, a), wurden in Gegenwart von  $(EG)_{11}DME$  nur geringe Unterschiede im  $^1H-T_1$ -Relaxationszeitverhalten von Gelen, hergestellt aus  $(EG)_nDMA$  mit unterschiedlichem  $n$ , festgestellt (Abbildung 3-3, b). Übereinstimmend damit wird eine Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Vernetzungsdichte für Gelelektrolyte auf Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  mit  $(EG)_{11}DME$  als Weichmacher beschrieben (3.3), während die Leitfähigkeit relativ unabhängig von der Vernetzungsdichte ist. Jedoch wurde mit sinkender EG-

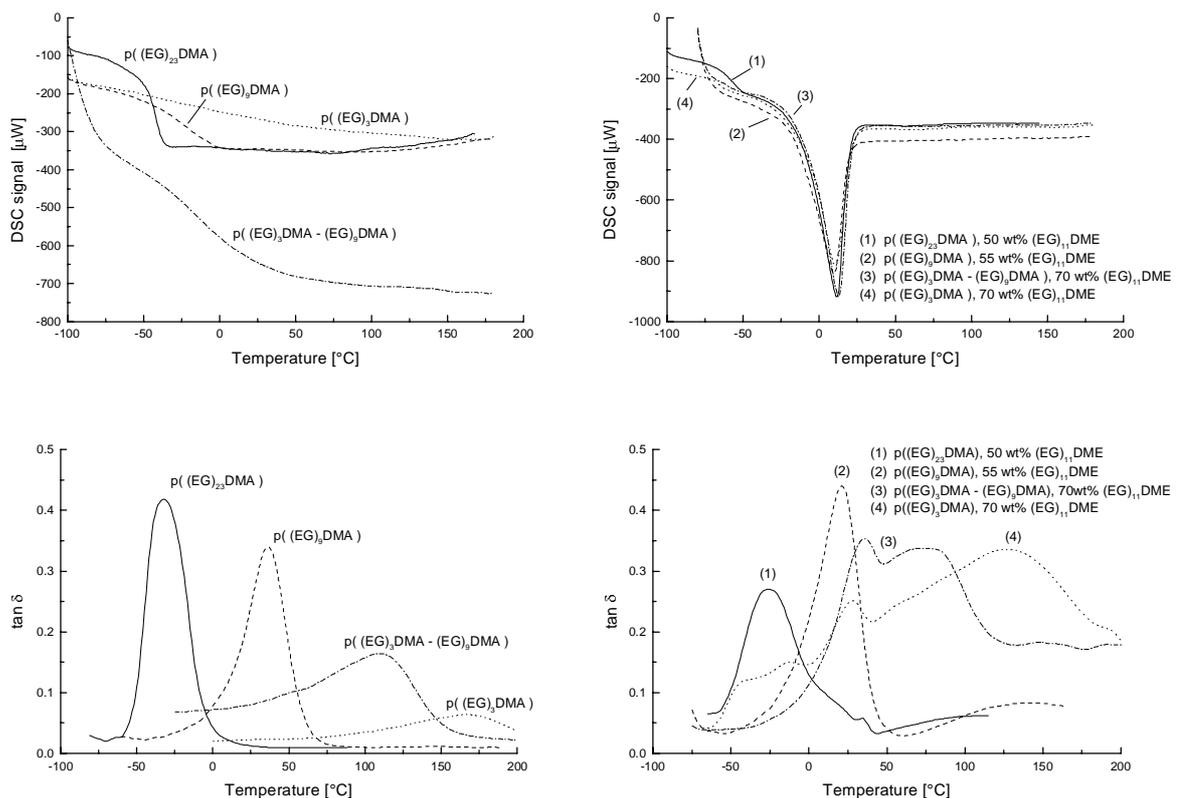
Spacerlänge mehr Weichmacher benötigt, um vergleichbare Leitfähigkeiten zu erhalten. Es wird geschlußfolgert, daß die Leitfähigkeit von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA)-Gelen weniger von der Vernetzungsdichte des Polymeren, sondern hauptsächlich von der Beweglichkeit des Weichmachers im Gel abhängig ist.

<sup>1</sup>H-T<sub>1</sub>-Relaxationszeitmessungen an Gelen auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN) deuten darauf hin, daß deren Beweglichkeit höher ist, als die der Homopolymere.

### 3.3 Thermische und mechanische Eigenschaften

Durch Variation der EG-Spacerlänge n des (EG)<sub>n</sub>DMA wurden Gelelektrolyte mit sehr unterschiedlichen thermischen Eigenschaften erhalten. So steigt die Glasübergangstemperatur der durch Substanzpolymerisation hergestellten poly((EG)<sub>n</sub>DMA) von -47 °C auf 150 °C, wenn n von 23 auf 3 reduziert wird (Abbildung 3-4).

Untersuchungen des thermischen Verhaltens der Gelelektrolyte mittels DSC spiegeln vor allem die Eigenschaften der Weichmacher-Salz-Lösungen wider. Bei Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher werden der Glasübergang des flüssigen Elektrolyten bei -69 °C und sein Schmelzen bei ca. -11 °C beobachtet (Abbildung 3-4).



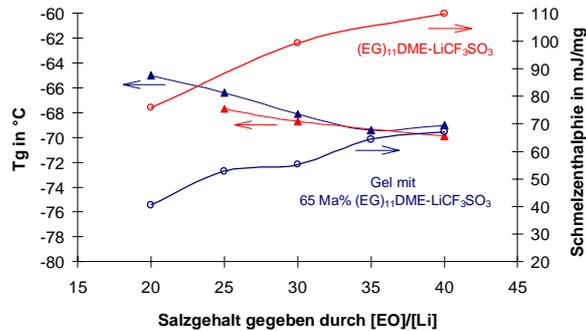
a)

b)

**Abbildung 3-4**

DSC-Thermogramme und DMA-Plots von Netzwerken auf der Basis von (EG)<sub>n</sub>DMA mit n = 3, 9 und 23  
a) Massepolymerisation b) polymerisiert in Gegenwart von (EG)<sub>11</sub>DME und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Ref. 1

Die Kristallisationsneigung des  $(EG)_{11}DME$  ist zwar in Gegenwart des Salzes und auch des Polymeren eingeschränkt, konnte jedoch nicht vollständig beseitigt werden, wie am Beispiel von Gelen auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) gezeigt (Abbildung 3-5). Eine drastische Reduzierung der Kristallisationsneigung von  $(EG)_nDME$  mit  $n = 4$  und  $11$  in Gelelektrolyten konnte durch Verwendung von Mischungen der Dimethylether mit cyanethylierten Weichmachern erreicht werden<sup>1</sup>.



**Abbildung 3-5**

Schmelzenthalpien (●) und Glasübergangstemperaturen (▲) des flüssigen Elektrolyten von Poly[MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE]-Gelen mit 65 wt%  $(EG)_{11}DME$  (blau) und von einer  $(EG)_{11}DME-LiCF_3SO_3$ -Lösung (rot), Ref. 5

Der Glasübergang der Polymermatrix ließ sich mittels DMA im Gegensatz zur DSC gut detektieren (Maximum des  $\tan \delta$ ) (Abbildung 3-4). Gelelektrolyte auf Basis von  $(EG)_{23}DMA$  und  $(EG)_9DMA$  sind homogen, im DMA-Plot ist ein einzelnes Signal, verbunden mit dem Glasübergang des Polymeren, zu beobachten (Abbildung 3-4). Gelelektrolyte auf der Basis von Poly( $(EG)_3DMA$ ) sind als heterogene Systeme zu betrachten. Neben dem Glasübergang der  $(EG)_{11}DME$ -Salz-Lösung zeigen DMA-Plots einen zweiten Glasübergang für das Polymere oberhalb  $100^\circ C$ . Ein weiteres in den DMA-Plots auftretendes Signal ( $25-30^\circ C$ ) ist dem Schmelzen des  $(EG)_{11}DME$  zuzuordnen (Abbildung 3-4). Zu den heterogenen Gelelektrolyten gehören auch die Copolymere von  $(EG)_3DMA$  mit niedrigem Gehalt an polarem Comonomer<sup>1</sup> und die Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) (Tabelle 3-3)<sup>5</sup>.

Durch die Copolymerisation von  $(EG)_3DMA$  mit CyMA<sup>5</sup> bzw. durch Terpolymerisation von MAN und  $(EG)_4DVE$  mit BVE bzw. EtO( $EG)_3MA$ <sup>5</sup> wird, wie bereits erwähnt, die Netzwerkdicke der Polymere herabgesetzt, übereinstimmend damit sinken die Glasübergangstemperaturen, wie in Tabelle 3-3 am Beispiel der Terpolymere gezeigt.

Die mechanische Festigkeit der Gelelektrolyte wurden an Hand des Elastizitätsmoduls  $E'$  bei  $25^\circ C$  beurteilt. Bei relativ starker Vernetzung und der damit verbundenen Heterogenität der untersuchten Gele konnte eine relativ hohe mechanische Stabilität erreicht werden. Für zylindrische Batterieanordnungen werden in der Literatur Werte für  $E'$  von 10 MPa bei Raumtemperatur als notwendig angesehen. Dieser Wert wird von den meisten heterogenen Gelelektrolytsystemen mit  $(EG)_{11}DME$  erreicht<sup>1,5</sup>.

Um zu höheren Leitfähigkeiten zu gelangen, wurden niedrigviskose polare Weichmacher wie Alkylcarbonate oder cyanethylierte Ethylenglykole verwendet. Die mechanische Stabilität dieser Gele erwies sich als niedriger als die von Gelen mit  $(EG)_{11}DME$ , da mit sinkender Viskosität die Tendenz zu Kettenabbruchsreaktionen während der Polymerisation steigt. Im Einsatz von Gemischen des  $(EG)_{11}DME$  mit diesen Lösungsmitteln wurde ein akzeptabler Kompromiß für die mechanische Stabilität der Gele gesehen<sup>14,1,8</sup>.

**Tabelle 3-3**

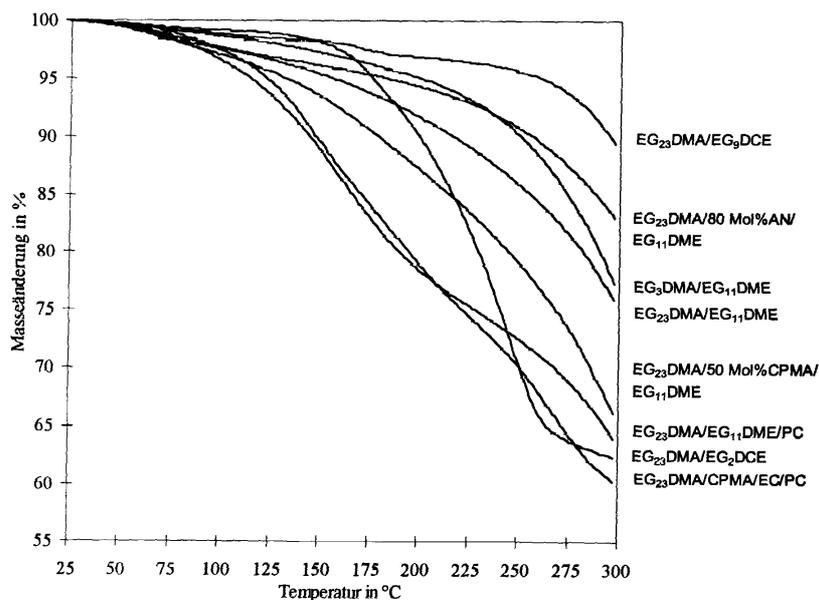
Übersicht über  $T_g$  und zugehöriger  $\tan \delta_{\max}$  sowie Schmelztemperatur  $T_m$  (DMA) der Weichmacher-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> Lösung sowie  $T_g$  des Polymeren bestimmt für Terpolymergele aus MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit den Termonomeren BVE bzw. EtO(EG)<sub>3</sub>MA mit 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und 0,5 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Ref. 5

Polymer	$T_g$ in °C ( $\tan \delta_{\max}$ .) Weichmacher-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> Lösung	$T_m$ in °C	$T_g$ in °C ( $\tan \delta_{\max}$ .) Polymergerüst*
ohne Termonomer	-31 (0,27)	27	101 (0,52)
[BVE]/[(EG) <sub>4</sub> DVE]			
5/95	-21 (0,23)	28	94 (0,54)
20/80	-32 (0,20)	26	73 (0,55)
50/50	-28 (0,29)	30	70 (0,48)
75/25	-29 (0,20)		27 (0,51)
wt% EtO(EG) <sub>3</sub> MA			
5	-11 (0,17)	24	100 (0,36)
10	-27 (0,21)	25	79 (0,35)
20	-29 (0,17)	22	73 (0,34)
30	-29 (0,17)	22	45 (0,24)
50	-18 (0,14)		28 (0,50)

\* Netzwerk, nach Extraktion der (EG)<sub>11</sub>DME - LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> - Lösung

Die thermische Stabilität der hergestellten Gelelektrolyte erwies sich, wie am Beispiel von Elektrolyten auf der Basis von (EG)<sub>n</sub>DMA und dessen Copolymeren mit CPMA und AN gezeigt (Abbildung 3-6), als relativ hoch.

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der Zusatz von (EG)(CN)<sub>2</sub> (in Abbildung 3-6 nicht gezeigt) die thermische Stabilität der Gelelektrolyte zu erhöhen scheint, während sie bei Einsatz von Weichmachern mit hohem Dampfdruck drastisch abnimmt, insbesondere bei Verwendung von cyclischen und linearen Alkylcarbonaten. Auch der Einsatz von LiPF<sub>6</sub> als Leitsalz scheint die thermische Stabilität zu verringern<sup>14</sup>.

**Abbildung 3-6**

Ergebnisse thermogravimetrischer Untersuchungen an Gelelektrolyten auf der Basis von (EG)<sub>23</sub>DMA und dessen Copolymeren mit AN und CPMA im Temperaturbereich zwischen 25 und 300°C, (10K/min, He) Ref. 5 und 14

### 3.4 Die Ionenassoziation

Untersuchungen zur Ionenassoziation wurden auf der Grundlage Raman-spektroskopischer Messungen durchgeführt. Analysiert wurde die  $\nu_{\text{SO}_3}$  Streckschwingung bei  $1030\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$ , die in Abhängigkeit von der Ionenassoziation charakteristisch aufspaltet, sowie die  $\text{Li-O}_x$  Ringschwingung bei  $866\text{ cm}^{-1}$  und deren Intensität (verglichen mit der Intensität der  $\nu_{\text{CF}_3}$  Schwingung), die Hinweise auf die Bildung symmetrischer  $\text{LiO}_x$ -Komplexe im Elektrolytsystem gibt<sup>15,16</sup>. Es wurden sowohl die Gelelektrolyte als auch die korrespondierenden flüssigen Elektrolyte untersucht.

In beiden Fällen wurden bei den üblicherweise verwendeten Salzkonzentrationen hauptsächlich Gleichgewichte zwischen Ionenpaaren und freien Ionen detektiert und keine Hinweise auf höhere Ionenaggregate erhalten<sup>1,5,15,16</sup>. Die generell beobachtete Zunahme der Ionenassoziation und Verkleinerung des  $I_{\text{LiO}_x}/I_{\text{CF}_3}$ -Bandenintensitätsverhältnis mit steigender Temperatur (Abbildung 3-8 bis Abbildung 3-11 a) ist auf die Abnahme der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur zurückzuführen<sup>17</sup> (Abs. 2.2.2).

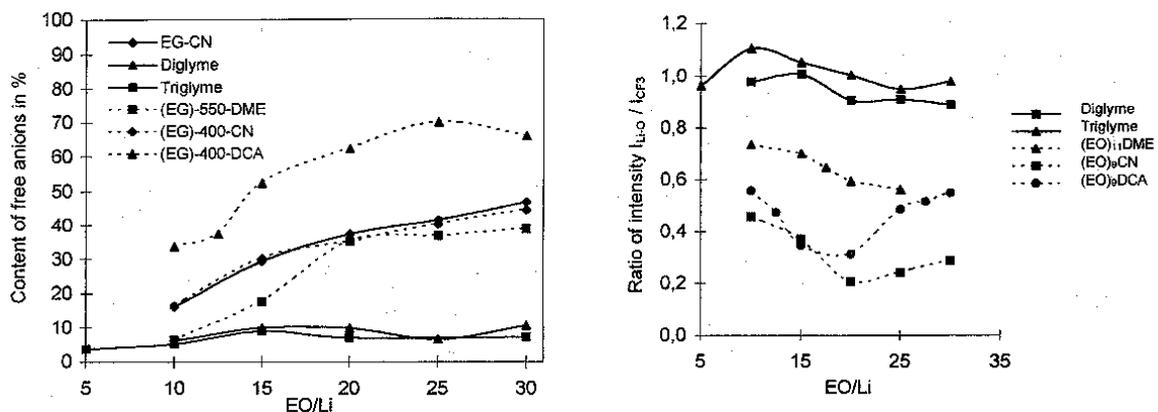
Für Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_n\text{DME}$  wurde in Übereinstimmung mit der Literatur (Abs. 2.2.2) eine Abnahme der Ionenassoziation mit steigender Molmasse beobachtet, gleichzeitig sinkt die Fähigkeit, symmetrische  $\text{LiO}_x$ -Komplexe zu bilden (Tabelle 3-4 und Abbildung 3-7).

**Tabelle 3-4**

Gehalt an freien Anionen und  $I_{\text{LiO}_x}/I_{\text{CF}_3}$ -Bandenintensitätsverhältnis für Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_n\text{DME}$  mit  $n=2, 3, 4$  und  $11$  bei  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , Ref. 15 und 18

n (EG) <sub>n</sub> DME	c [mol/kg]	% freie Anionen	$I_{\text{LiO}_x}/I_{\text{CF}_3}$
2	0,54	7	0,91
3	0,35	11	0,98
4	0,60	21	0,82
11	0,72	37	0,56

Die Cyanethylierung bzw. die Veresterung von Ethylenglycolen mit Cyanessigsäure ergaben Weichmacher, deren Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  deutlich über der des  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  liegt<sup>14</sup>. Entsprechend wurden höhere Gehalte an freien Ionen festgestellt<sup>15,16</sup> (Abbildung 3-7).

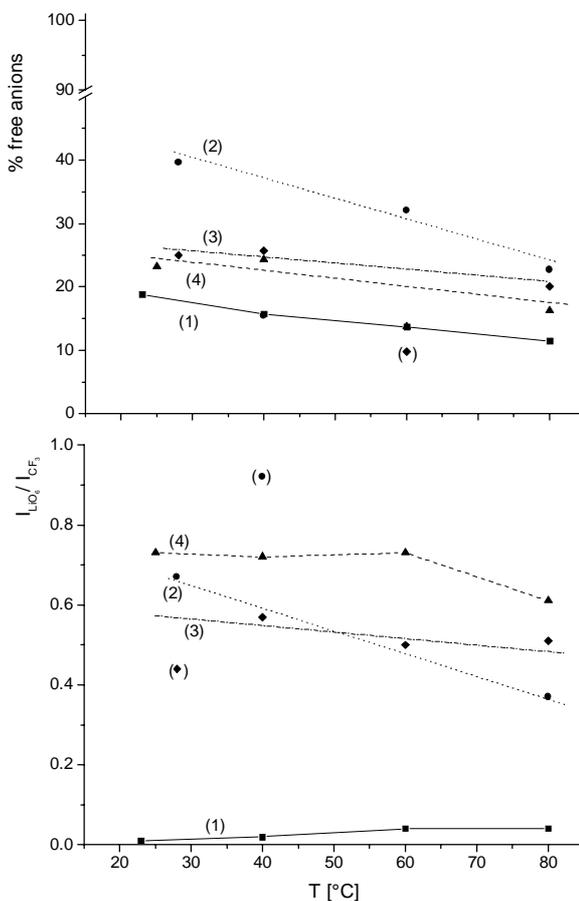


**Abbildung 3-7**

Gehalt freier Anionen und relative Intensität der  $\text{LiO}_x$ -Ringschwingung in verschiedenen Weichmacher- $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -Lösungen bei Variation des Salzgehaltes,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , Ref. 16

Für verschiedene Gele auf Polyetherbasis wurde in der Literatur auf Grund der geringeren Abweichung von der Nernst-Einstein-Gleichung (Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion) für den Gelelektrolyten im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten geschlußfolgert, daß der Grad der Ionenassoziation im Gel geringer wäre (Abs. 2.4). Dagegen zeigen homogene Gelelektrolyte auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Basis im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten einen deutlich höheren Grad an Ionenassoziation und kaum symmetrische LiO<sub>x</sub>-Komplexe (Abbildung 3-8). Es wird angenommen, daß sich symmetrische LiO<sub>x</sub>-Komplexe nur mit dem Weichmacher bilden können. Die Ethylenoxidgruppen des Polymeren sollten dazu auf Grund ihrer Fixierung im Netzwerk nicht in der Lage sein. Somit kann man die experimentellen Befunde für Gelelektrolyte auf Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) dahingehend deuten, daß ein großer Teil der Kationen durch das Polymere koordiniert wird, wo er weniger gut gegen die Ladung der Anionen abgeschirmt ist als bei Koordination an (EG)<sub>11</sub>DME.

Mit sinkender EG-Spacerlänge n und somit steigender Heterogenität im System wird ein leichter Anstieg bezüglich des Gehaltes an freien Anionen und ein drastischer Anstieg des Anteils an symmetrischen LiO<sub>x</sub>-Komplexen bei (EG)<sub>11</sub>DME-haltigen Gelen verzeichnet (Abbildung 3-8)<sup>1</sup>. Für heterogene Gelelektrolytsysteme auch auf der Basis von Copolymeren des (EG)<sub>3</sub>DMA mit CyMA<sup>1</sup> (nicht gezeigt) bzw. auf der Basis von Copolymeren des MAN mit (EG)<sub>4</sub>DVE<sup>5</sup> (Abbildung 3-11) wurden generell ein relativ hoher Gehalt an freien Anionen und an symmetrischen LiO<sub>x</sub>-Komplexen, vergleichbar mit den Werten für den flüssigen Elektrolyten, beobachtet. Es wird geschlußfolgert, daß dieses Verhalten auf eine vorwiegende Solvation des Salzes in der flüssigen Phase des heterogenen Elektrolytsystems zurückzuführen ist, die Wechselwirkungen der Ladungsträger zum Polymeren sind entsprechend gering.



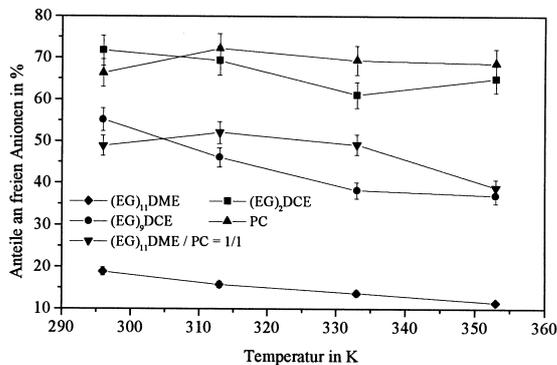
**Abbildung 3-8**

Ionenassoziation und Gehalt an symmetrischen LiO<sub>x</sub>-Komplexen für Gelelektrolyte auf Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit unterschiedlichem Gehalt an (EG)<sub>11</sub>DME, [EG]/[LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]=25, Ref. 1

- (1) 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME in Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)
- (2) 45 wt% (EG)<sub>11</sub>DME in Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)
- (3) 60 wt% (EG)<sub>11</sub>DME in Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-(EG)<sub>9</sub>DMA)
- (4) 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME in Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)

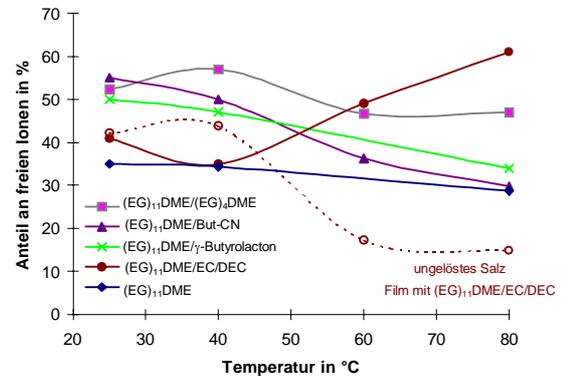
Der Einfluß der Polarität des Polymernetzwerkes auf den Grad an Ionenassoziation wurde für homogene und heterogene Gelelektrolyte untersucht.

Erwartungsgemäß kann das Solvatationsvermögen des Gelelektrolytsystems für das Leitsalz durch Zusatz polarer Weichmacher erhöht werden. Unter den synthetisierten Weichmachern erwiesen sich ButCN und (EG)DCE als interessantes Cosolvenz (Abbildung 3-9 und Abbildung 3-10)<sup>5,16,19</sup>.



**Abbildung 3-9**

Anteile an freien Anionen in Gelelektrolyten auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Basis mit verschiedenen Weichmachern (50 wt%) in Abhängigkeit von der Temperatur, [EG]/ [LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] = 25, Ref. 19

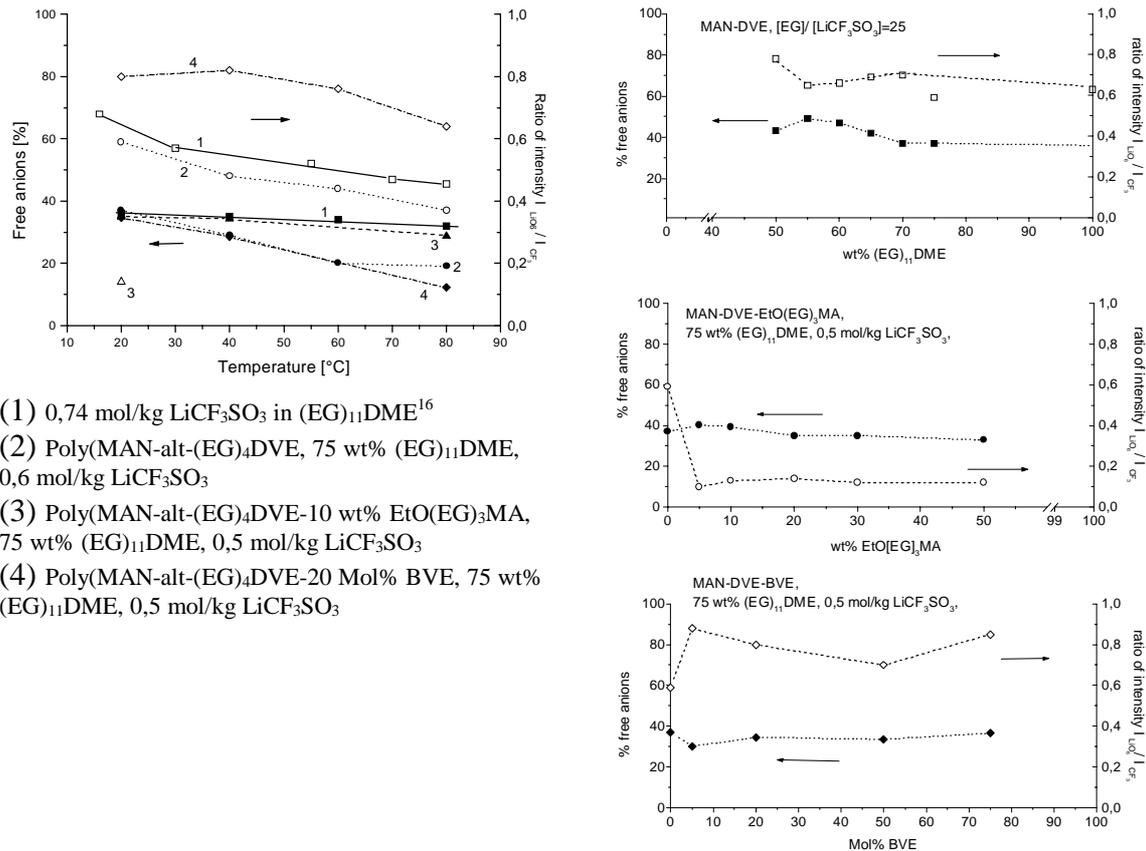


**Abbildung 3-10**

Anteile an freien Anionen in Gelelektrolyten, basierend auf Terpolymeren aus MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit 20 wt% EtO(EG)<sub>3</sub>MA und 75 wt% Weichmachergemisch (1g/1g), Cl<sub>Li</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> = 0,5 mol/kg, Ref.5

Für Gelelektrolyte auf der Basis von Copolymeren des (EG)<sub>23</sub>DMA mit AN, CyMA bzw. CPMA mit (EG)<sub>11</sub>DME wurden Gehalte an freien Anionen > 40% ermittelt, in der Regel aber nur für sehr hohe Anteile an polarem Comonomeren, für die mit einem starken Weichmachereinbau zu rechnen ist<sup>16,5</sup>. Eine Wechselwirkung der Ladungsträger mit den funktionellen Gruppen des Polymeren konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde im Fall der Copolymerisation des (EG)<sub>23</sub>DMA mit AN ein bevorzugter Einbau von AN in das Netzwerk mit steigender Salzkonzentration festgestellt<sup>13</sup>.

Auch bei heterogenen Gelelektrolyten kann trotz der reduzierten Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren von einem Einfluß der Polarität des Netzwerkes auf die Ionenassoziation ausgegangen werden. So wurde für (EG)<sub>11</sub>DME-haltige Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA)<sup>1</sup> oder für Gele auf Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)<sup>2</sup> (Abbildung 3-11) ein geringerer Grad an Ionenassoziation ermittelt als für Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Gele (Abbildung 3-8). Bei Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) Systemen zeigen zudem auch relativ unpolare Weichmachergemische aus (EG)<sub>4</sub>DME und (EG)<sub>11</sub>DME interessante Eigenschaften (Abbildung 3-10). Für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) wurde eine geringe Verschiebung der ν(C=O) Bande des MAN bei 1841 cm<sup>-1</sup> („in phase“) und der kombinierten Ringschwingung +δ(C-H) bei 1860 cm<sup>-1</sup> um 6 bzw. 4 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen mit steigender Salzkonzentration IR-spektroskopisch detektiert<sup>5</sup>, die als Hinweis für Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren angesehen wird.

**Abbildung 3-11**

Ionenassoziation und Gehalt an symmetrischen LiO<sub>x</sub>-Komplexen für Co- und Terpolymere aus MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit BVE bzw. EtO(EG)<sub>3</sub>MA in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Gehalt an (EG)<sub>11</sub>DME bzw. vom Termonomergehalt, Ref. 2

Bei heterogenen Gelelektrolytsystemen auf Basis von Terpolymeren des MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit EtO(EG)<sub>3</sub>MA bzw. BVE entscheiden strukturelle Aspekte über den Grad der Ionenassoziation und die Wechselwirkungen des Polymeren mit den Ladungsträgern. Beide Termonomere führen schon bei Einbau geringer Termonomermengen in das Netzwerk zu einer drastischen Reduzierung der Netzwerkdicke (Abs.3.2). Der Anteil freier Anionen bleibt relativ unverändert, wird aber bei Einbau von BVE stärker von der Temperatur abhängig (Abbildung 3-11). Interessant ist die relative Intensität der LiO<sub>x</sub>-Bande bei Einbau der Termonomere ins Netzwerk. Diese steigt im Fall des Einbaus von BVE stark an und fällt bei Einbau von EtO(EG)<sub>3</sub>MA deutlich ab (Abbildung 3-11). Während BVE an Stelle von (EG)<sub>4</sub>DVE alternierend in das Netzwerk eingebaut wird, erfolgt der Einbau von EtO(EG)<sub>3</sub>MA statistisch (Abs.3.2). Im ersten Fall wird angenommen, daß durch Einbau von BVE die ohnehin geringen Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren im heterogenen Gel noch weiter reduziert werden, dagegen scheint der Einbau von EtO(EG)<sub>3</sub>MA ins Netzwerk Wechselwirkungen des Polymeren mit den Ladungsträgern zu unterstützen.

Relativ wenig Einfluß auf die Ionenassoziation haben Weichmachergehalt und Termonomergehalt in diesen Gelelektrolyten (Abbildung 3-11b)<sup>2,5</sup>.

Insgesamt ist festzustellen, daß die Variation von Monomer und Weichmacher den Verlauf der Photopolymerisation entscheidend beeinflusst. Im Ergebnis entstehen Gele mit unterschiedlicher Struktur, Netzwerkdicke und unterschiedlichen thermischen Eigenschaften. Prinzipiell ist die Bildung homogener und heterogener Gelelektrolyte zu unterscheiden. Letztere zeigen eine höhere mechanische

Stabilität. Der Grad der Ionenassoziation in den Gelen ist von ihrer Struktur abhängig und in der Regel für heterogene Gele niedriger. Es wird angenommen, daß das Leitsalz in letzteren hauptsächlich in der flüssigen Phase des Gels solvatisiert wird und die Wechselwirkungen der Ladungsträgern zum Polymeren gering sind. Durch eine höhere Polarität von Weichmacher und auch Polymer kann der Grad der Ionenassoziation signifikant herabgesetzt werden.

## Literatur

---

- <sup>1</sup> A.Reiche, R.Sandner, A.Weinkauf, B.Sandner, G.Fleischer, F.Rittig, *Polymer* 41 (2000) 3821
- <sup>2</sup> A.Reiche, A.Weinkauf, B.Sandner, F.Rittig, G.Fleischer, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1327
- <sup>3</sup> B.Sandner, A.Weinkauf, A.Reiche, German Patent Application P198 30 993.7
- <sup>4</sup> B.Sandner, A.Weinkauf, A.Reiche, K.Siury, J.Tübke, S.Wartewig, S.Shashkov, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1263
- <sup>5</sup> A.Weinkauf, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999
- <sup>6</sup> B.Sandner, T.Steurich, K.Wiesner, H.Bischoff, *Polymer Bulletin*, 28 (1992) 355
- <sup>7</sup> D.Rahner, H.Bischoff, K.Siury, K.Wiesner, *Dechema Monographien Band 128*, VCH 1993, S.237
- <sup>8</sup> B.Sandner, A.Reiche, K.Siury, A.Weinkauf, N.Kotzian, R.Sandner, J.Tübke, S.Wartewig, *GDCh Monographien Band 12*, Herausgeber, F.J.Kruger, J.Russow, G.Sandstede, Heinz Sprengler GmbH, Frankfurt, 1997, 198
- <sup>9</sup> A.Reiche, J.Tübke, K.Siury, B.Sandner, G.Fleischer, S.Wartewig, S.Shashkov, *Solid State Ionics* 85 (1996) 121
- <sup>10</sup> B.Sandner, N.Kotzian, J.Tübke, S.Wartewig, O.Lange, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 2715
- <sup>11</sup> F.R.Schwarzl: „*Polymermechanik*“, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1990
- <sup>12</sup> H.Menge, T.Steurich, *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1971
- <sup>13</sup> T.Steurich, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1993
- <sup>14</sup> BMBF-Abschlußbericht 1999, FK 03 N 3007 B9, *Polymere Elektrolyte für wiederaufladbare Lithiumbatterien*
- <sup>15</sup> B.Sandner, J.Tübke, S.Wartewig, S.Shashkov, *Solid State Ionics* 83 (1996) 87
- <sup>16</sup> B.Sandner, J.Tübke, A.Werther, R.Sandner, S.Wartewig, S.Shashkov, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1563
- <sup>17</sup> A.Reiche, T.Cramer, G.Fleischer, R.Sandner, B.Sandner, F.Kremer, J.Kärger, *J.Phys. Chem. B* 102 (1998) 1861
- <sup>18</sup> R.Sandner, unveröffentlichte experimentelle Ergebnisse
- <sup>19</sup> J.Tübke, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997

## 4. Experimentelle Methoden

### 4.1 Präparation der Gelelektrolyte

#### 4.1.1 Synthese und Reinigung der Ausgangsstoffe

##### Weichmacher:

Oligo(ethylenglykol)<sub>n</sub>dimethylether ((EG)<sub>n</sub>DME) sind bei Fluka bzw. Aldrich kommerziell erhältlich. Die (EG)<sub>n</sub>DME wurden zur Entfernung von Wasserspuren über Molsieben des Typs 4A gelagert. Der Wassergehalt betrug nach Karl-Fischer-Titration in (EG)<sub>11</sub>DME 140 ppm und in (EG)<sub>4</sub>DME 210 ppm.  $\gamma$ -Butyrolacton, Ethylencarbonat und Propylencarbonat wurden ebenfalls über Molsieben 4A getrocknet.

Cyanethyliertes Butanol (But-CN) bzw. cyanethylierte Diethylenglykole (EG)<sub>n</sub>CN<sub>2</sub> mit n = 1, 2 und 9 wurden durch Reaktion der Glykole bzw. Alkohole mit Acrylnitril hergestellt<sup>1</sup> und über Molsieb getrocknet.

Oligo(ethylenglykol)cyanessigsäureester (EG)<sub>n</sub>DCA mit n = 2 und 9 wurden durch Umsetzung der Ethylenglykole mit Cyanessigsäure nach der Carbodiimidmethode hergestellt<sup>2,5</sup>.

Sämtliche Weichmacher wurden nach Trocknung in der Glovebox gelagert.

##### Monomere:

Oligo(ethylenglykol)<sub>n</sub>dimethacrylate ((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n=3 (Merck) und 9 (BASF-AG) wurden über Molsieb 4A getrocknet (Wassergehalt (EG)<sub>3</sub>DMA 23 ppm, Carl-Fischer-Titration) und dann in der Glovebox aufbewahrt. (EG)<sub>23</sub>DMA (Merck) wurde durch Gefriertrocknung von Wasserspuren befreit.

Cyanomethylmethacrylat (CyMA) wurde durch Umsetzung von Methacrylsäure, Triethylamin und Chloracetonitril hergestellt (Ueda, Ref. 3 und 4). Cyclocarbonatpropylmethacrylat (CPMA) wurde durch Einschub von CO<sub>2</sub> in den Epoxidring des Glycidylmethacrylates in Gegenwart eines Katalysators (Tetrabutylammoniumbromid bzw. KI und Triphenylphosphan) in Toluol synthetisiert<sup>5</sup>. Nach Reinigung der Rohprodukte erfolgte wiederum Trocknung über Molsieb und Lagerung in der Glovebox. Maleinsäureanhydrid (MAN) wurde durch Sublimation gereinigt<sup>4</sup>. Oligo(ethylenglykol)<sub>4</sub>divinylether ((EG)<sub>4</sub>DVE) (BASF-AG) und Ethoxy(triethylenglykol)methacrylat (EtO(EG)<sub>3</sub>MA) (Fa. RÖHM) wurden zur Reinigung destilliert, Butylvinylether (BVE) der Firma Aldrich wurde über Molsieb 4A getrocknet. Auch diese Monomeren wurden in der Glovebox gelagert.

##### Leitsalz und Photoinitiator

Lithiumtrifluormethansulfonat der Firma Fluka wurde 48 h im Vakuumtrockenschrank bei 120 °C (10 mbar) getrocknet.

Der Photoinitiator Lucirin (2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid) der BASF-AG kam ohne weitere Reinigung zum Einsatz.

#### 4.1.2 Herstellung der Gelelektrolytfilme durch Photopolymerisation

Die Präparation der Gelelektrolytfilme erfolgte in der Glovebox (Fa.M.BRAUN) unter Argon. Zunächst wurde das Leitsalz in der berechneten Weichmachermenge unter Erwärmen gelöst und diese Lösung anschließend mit dem Monomeren und dem Photoinitiator (1-2 Mol%) vermischt.

Die Konzentrationsangaben sind wie folgt zu verstehen. Die Angabe wt% WM bezieht sich auf die Gesamtmasse von Monomer und Weichmacher. Die Salzkonzentration wurde zunächst auf das Verhältnis von Mol Ethylenoxideinheiten zu Mol Salz bezogen  $[\text{EO}]/[\text{LiCF}_3\text{SO}_3]$ . Dies ist jedoch bei Verwendung von niedermolekularen Weichmachern, z. T. ohne Ethylenoxideinheiten, wenig sinnvoll. Somit wurde der Salzgehalt für alle folgenden Untersuchungen in mol/kg angegeben.

Die homogene Mischung bestehend aus Monomer, Weichmacher, Leitsalz und Initiator wurde auf eine Teflonfolie gegossen und mit einer weiteren Teflonfolie (0,2 mm Dicke, UV-durchlässig bis ca. 200 nm) abgedeckt. Die Photopolymerisation wurde durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe der Firma Konrad Benda, Typ NV-8 gestartet. Diese hat eine Strahlungsintensität von  $960 \mu\text{W}/\text{cm}^2$  und emittiert Licht der Wellenlängen  $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$  und  $\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ nm}$ . Der Abstand zwischen Lampe und Probe betrug ungefähr 5 cm. Die Dauer der Bestrahlung richtete sich nach der Geschwindigkeit der Photopolymerisation, ungefähr 5 min für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gele und ca. 15 min für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE).

Anschließend wurden die Filme in der Glovebox bei Temperaturen zwischen 80 und 100 °C thermisch nachbehandelt. Die Dicke der so hergestellten Filme variierte zwischen 100 und 300  $\mu\text{m}$ .

Der Doppelbindungsumsatz wurde in der Regel Raman-spektroskopisch oder mittels Sol-Gel-Analyse kontrolliert. Für weitere Details siehe Ref. 4, 5 und 6.

## 4.2 DSC

Thermische Untersuchungen wurden mit dem DSC 220C der Fa. SEIKO-INSTRUMENTS INC. durchgeführt. Die Massen der eingewogenen Proben lagen im Bereich von 5-10 mg. Die Messungen erfolgten in Aluminiumpfännchen ( $d = 4,8 \text{ mm}$ ,  $h = 2 \text{ mm}$ ) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min im N<sub>2</sub>-Strom im Temperaturbereich von -110 bis 200°C. Als Referenz wurde ein leeres DSC-Pfännchen eingesetzt. Die  $T_g$ -Werte wurden am Wendepunkt der Meßkurve, die Schmelz- und Kristallisationstemperaturen am Onset des Peaks abgelesen.

## 4.3 Dynamisch-mechanische Analyse

Die Messungen wurden mit einem Dynamic Mechanical Analyzer 242 der Fa. NETZSCH-Gerätebau im Kompressionsmodus durchgeführt. In der Regel wurden folgende Parameter verwendet: Heizrate 3 K/min, Meßfrequenz 1 Hz, Dynamische Kraft 6 N, Amplitude 7,5 bis 120  $\mu\text{m}$ . Die untersuchten Probekörper hatten in der Regel einen Durchmesser von 11 mm und eine Dicke von mindestens 1,5 mm. Die Glasübergangstemperatur wurde am Maximum des  $\tan \delta$  ermittelt ( $\tan \delta = E''/E'$ ). Zur Berechnung der  $M_c$ -Werte siehe Abs. 3.2.

## 4.4 Ramanspektroskopie

Die Aufnahme von Raman-Spektren erfolgte mit einem FTIR-Gerät vom Typ IFS 66 der Fa. BRUKER ANALYTISCHE MEßTECHNIK GMBH, ausgerüstet mit einem Raman-Modul FRA 106. Die Strahlungsquelle war ein Nd-YAG-Laser, der mit einer Wellenlänge von 1064 nm emittierte. Die Messungen erfolgten bei einer Laserleistung von 300 mW. Die gestreute Strahlung wurde in einem Winkel von 180° zur Quelle gemessen. Die Spektren sind mit 400 Scans und einer Auflösung von  $4 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen worden. Zur Berechnung des C=C-Doppelbindungsumsatzes wurde die C=C-Doppelbindungsbande bei  $1639 \text{ cm}^{-1}$  der Monomermischung und des Polymeren analysiert.

#### 4.5 Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität der Weichmacher und der Weichmacher-Salz-Lösungen erfolgte mit einem Kegel-Platte-Rheometer der Fa. CARRI-MED in einem Temperaturbereich von 25 bis 90°C.

#### 4.6 Gepulste Feldgradienten NMR (pfg-NMR)

Die Selbstdiffusion von Lithiumionen, des  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  Anions und des Weichmachers wurde mittels der gepulsten Feldgradienten NMR untersucht. Entsprechend wurden  $^7\text{Li}$ -,  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ - pfg-NMR Messungen durchgeführt. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgte durch Aufnahme und Auswertung der Spinechodämpfungskurven. Es wurde ein sogenanntes stimuliertes Echo verwendet. Die Pulssequenz ist in Abbildung 4-1 verdeutlicht.

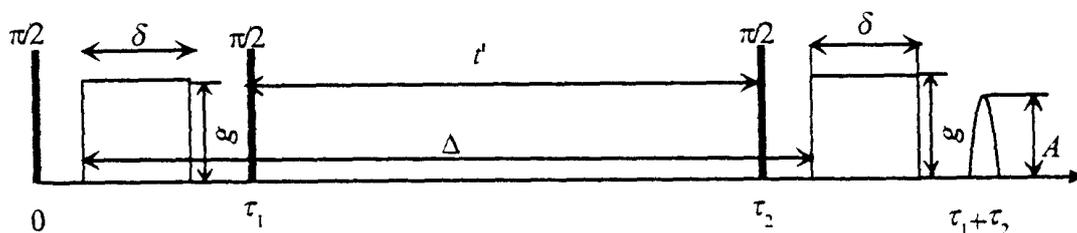


Abbildung 4-1  
Das stimulierte Sinecho (Ref. 7)

Im Unterschied zum zugrunde liegenden Hahn-Echo wird der  $\pi$ -Impuls durch zwei  $\pi/2$  Impulse bei  $t = \tau_1$  und  $t = \tau_2$  ersetzt. Für  $\tau_1$  wurde grundsätzlich  $\tau_1 = 3$  ms gewählt. Das Spinecho erscheint bei der Zeit  $t = \tau_1 + \tau_2$ . Der Betrag der Magnetisierung zum Zeitpunkt des Spinechos ergibt sich aus der Relaxation der Gesamtmagnetisierung  $M_0$  durch  $T_1$ - und  $T_2$ -Relaxation sowie Diffusion  $D$ :

$$A = M_0/2 \exp(-2\tau_1/T_2) \exp(-(\tau_1 + \tau_2)/T_2) \exp(-(\gamma\delta g)^2 D\Delta) \quad \text{Gleichung 4-1}$$

$$\Psi = \exp(-(\gamma\delta g)^2 D\Delta) \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Gleichung 4-2 beschreibt die Echodämpfung, mit  $\gamma$ , dem gyromagnetischen Verhältnis des jeweiligen untersuchten Kerns,  $\delta$ , der Dauer des Gradientenimpulses, dem Feldgradientenvektor  $g$  sowie der Diffusionszeit  $t = \Delta$ . Durch Normierung der Amplitude  $A$  des Spinechos mit angelegtem Feldgradienten auf die ohne Feldgradienten  $A_0$ , kann der Einfluß der kernmagnetischen Relaxation auf die normierte Spinechodämpfung eliminiert werden.

$$\Psi = A(\gamma\delta g, t = \tau_1 + \tau_2)/A_0(t = \tau_1 + \tau_2) \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Alle Messungen wurden am PFG-NMR Spektrometer FEGRIS 400 der Abteilung Grenzflächenphysik der Universität Leipzig durchgeführt. Dieses Spektrometer hat eine homogene magnetische Flußdichte von 9,4 T, was einer Protonenresonanzfrequenz von 400 MHz entspricht. Die Messungen wurden im Temperaturbereich von 20 bis 80°C durchgeführt. Die Temperierung erfolgte über temperierte Druckluft und die Temperaturkontrolle mittels eines Pt100-Widerstandsthermometers mit einer

Genauigkeit von  $\pm 1$  K. In den eingesetzten Probenköpfen wird der Feldgradient  $g$  von maximal  $25 \text{ Tm}^{-1}$  mittels Anti-Helmholtz-Spulen erzeugt. Bei einer maximalen Gradientenimpulsbreite von  $1,85 \text{ ms}$  entspricht dies mit  $q = \gamma \delta g$  einer maximalen Ortsauflösung von  $1/q_{\text{max}} \approx 80 \text{ nm}$ . Für jede Echodämpfungskurve wurden sowohl die Beobachtungszeit ( $t = t' + \tau_1$ ) als auch die Gradientenbreite  $\delta$  konstant gehalten und die Amplitude der gepulsten Gradienten  $g$  verändert.

Die Darstellung der Dämpfung des Spinechos erfolgte in der Regel als Masterkurve, d.h. halblogarithmisch über dem Produkt aus dem Quadrat der Fläche der Gradientenimpulse und der Beobachtungszeit ( $q^2 t$ ). Im Fall monoexponentieller Echodämpfungskurven kann der Selbstdiffusionskoeffizient unmittelbar aus dem Anstieg bestimmt werden. Für weitere Details siehe Ref. 7, 8, 9 und 10.

Der Ausdruck für die Spinechodämpfung, Gleichung 4-2, ist identisch mit der Fouriertransformierten der Selbstkorrelationsfunktion, d.h. der intermediären inkohärenten Streufunktion in der Neutronenstreuung<sup>11</sup>. Pfg-NMR-Daten können auf Grund dieser Analogie direkt mit Ergebnissen aus der Neutronenstreuung verglichen werden. Räumliche Strukturen in den Aufenthaltswahrscheinlichkeiten führen zu charakteristischen Abweichungen von Gleichung 4-2.

#### 4.7 A.c. und d.c. Untersuchungen

Leitfähigkeit, Überföhrungszahlen und cyclische Voltammogramme wurden im wesentlichen mit einer Kombination aus Potentiostat/Galvanostat (Model 263A) und Frequenzganganalysator (Modell 1025) der Firma EG&G gemessen bzw. mit entsprechenden Gerätern der Firma Solartron (Kombination aus Electrochemical Interface 1286 und Frequenzganganalysator 1250) und mit der zugehörigen Software ausgewertet. Leitfähigkeits- und Überföhrungszahlmessungen wurden generell mit der in Abbildung 4-2 gezeigten Teflon-Zelle bestimmt. Die Elektrodenfläche betrug wahlweise  $1,5 \text{ cm}^2$  bzw.  $0,50 \text{ cm}^2$ . Es wurden Lithium- bzw. Edelstahlelektroden zur Messung verwendet. Lithiumelektroden wurden durch Auswalzen von frisch geschnittenem Lithium (Aldrich) hergestellt und durch Ausstanzen auf die entsprechende Größe zugeschnitten. Zur Messung der Elektrolytdicke wurde eine Mikrometerschraube eingesetzt.

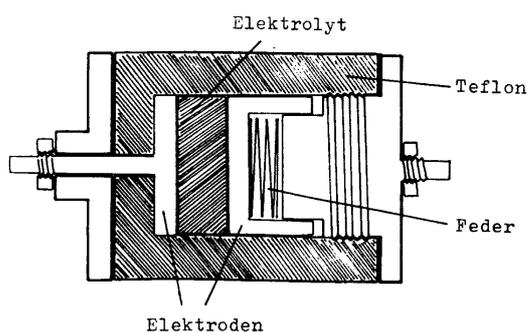


Abbildung 4-2  
Meßzelle zur Durchführung elektrochemischer Messungen

##### 4.7.1 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wurde mittels Impedanzspektrometrie bestimmt. Impedanzspektren wurden im Frequenzbereich von 1 bis  $100000 \text{ Hz}$  aufgenommen. Aus dem Bulk-Widerstand  $R_b$  der Probe, ermittelt aus den Nyquist-Plots läßt sich die Leitfähigkeit  $\sigma$  in Kenntnis der Probendicke  $l$  und Probenfläche  $A$  über folgende Gleichung berechnen:

$$\sigma = l/(R_b A)$$

Gleichung 4-4

In Einzelfällen wurden die Leitfähigkeiten auch über dielektrische Spektroskopie bestimmt (Abs. 4.8).

#### 4.7.2 Überführungszahlen

Kationische Überführungszahlen wurden nach zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Zum einen wurden diese Werte aus den Diffusionskoeffizienten der Anionen  $D_{\text{exp}}(\text{F})$  und Kationen  $D_{\text{exp}}(\text{Li})$  errechnet, die mittels pfg-NMR (Abs. 4.6) bestimmt wurden:

$$t^+ = D_{\text{exp}}(\text{Li}) / (D_{\text{exp}}(\text{Li}) + D_{\text{exp}}(\text{F}))$$

Gleichung 4-5

Daneben wurde eine von Bruce, Vincent und Evans<sup>12,13,14</sup> für Festelektrolyte entwickelte Gleichstromtechnik verwendet, deren Anwendung unter den zur Messung von Überführungszahlen geeigneten Methoden in der Literatur am häufigsten beschrieben wird. Symmetrische Li/Elektrolyt/Li-Zellen werden bei geringen Spannungen  $V$ , in der Regel 20mV, polarisiert. Dabei fällt der Strom nach einiger Zeit auf einen Grenzwert  $I_{\infty}$  ab. Aus dem Verhältnis aus  $I_{\infty}$  und Anfangsstrom  $I_0$  kann die Überführungszahl  $t^+$  berechnet werden. Da die untersuchten Elektrolyte mit Lithium reagieren, muß zusätzlich die Widerstandsentwicklung der Zelle berücksichtigt werden. Dazu werden vor und nach Beendigung der d.c.-Messung Impedanzspektren aufgenommen. Die kationische Überführungszahl  $t^+$  kann nach Gleichung 4-6<sup>15</sup> und Gleichung 4-7<sup>16</sup> berechnet werden, die sich hinsichtlich der Auswahl der dazu notwendigen experimentellen Größen unterscheiden. Die Ergebnisse aus beiden Gleichungen differieren etwas. Im folgenden ist der Mittelwert angegeben.

$$t^+ = I_{\infty} (V - I_0 R_{\text{eo}}) / (I_0 (V - I_{\infty} R_{\text{e}\infty}))$$

Gleichung 4-6

$$t^+ = R_{\text{bo}} / (V / I_{\infty} - R_{\text{e}\infty})$$

Gleichung 4-7

$R_{\text{bo}}$  ist der Bulkwiderstand vor der d.c. Messung,  $R_{\text{eo}}$  und  $R_{\text{e}\infty}$  sind die Durchtrittswiderstände vor- und nach der d.c. Messung. Die Widerstandswerte werden aus den Impedanzspektren ermittelt. Abraham et al.<sup>17</sup> empfehlen, bei Messung von sehr hohen Durchtrittswiderständen  $R_e$  im Vergleich zu  $R_b$ , die Spannung zu erhöhen, um den Spannungsverlust durch die passivierende Schicht zu kompensieren. Bei den beschriebenen Untersuchungen kamen maximal Spannungen von 50 mV zur Anwendung. Für weitere Details siehe Ref.18,19,20.

#### 4.7.3 CV

Für die Cyclische Voltammetrie wurde eine Dreielektrodenzelle aus Teflon verwendet, die durch eine Messing-Kappe luftdicht abgeschlossen werden konnte. Beim Bau der Zelle werden zunächst die frisch polierte Arbeitselektrode aus Nickel (0,5 cm<sup>2</sup> Fläche) und die Referenzelektrode aus Lithium (0,2 cm<sup>2</sup> Fläche) auf die entsprechenden Ableitungen aufgelegt. Darüber wird der Elektrolytfilm platziert und mit der Gegenelektrode aus Lithium (1,5 cm<sup>2</sup> Fläche) und einer weiteren dimensionsstabilen Edelmetallelektrode abgedeckt, die über eine in den Teflonkörper eingelassene Feder kontaktiert wird, welche auch die Zellkomponenten zusammenhält.

Alle Messungen wurden unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zelle durchgeführt. Zunächst wurden, zur Formierung der Li-Deckschicht, einige Zyklen mit höherer Geschwindigkeit 20-50 mV/s im Spannungsbereich zwischen 500 mV und -500 mV durchgeführt, wobei die Messung in der Regel bei einer Spannung von 20 mV im kathodischen Bereich begonnen wurde. Anschließend folgte ein Zyklus mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s im Spannungsbereich von -500 und 2500 mV. Die in Abs. 5.5.2 angegebenen Parameter beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf einen Zyklus im Spannungsbereich zwischen -500 und 2500 mV mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1mV/s. Die anodische Stabilität wurde mit der gleichen Vorschubgeschwindigkeit gesondert gemessen. Die bei Li-Abscheidung und -auflösung umgesetzten Ladungsmengen wurden durch Integration der Peakflächen bei Auftragung des Stromes gegen die Zeit berechnet. Das Kriterium für die Ermittlung der anodischen Zersetzungsspannung war ein Stromfluß von  $2 \times 10^{-6}$  A.

#### **4.7.4 Batterietest (Kunststofflaboratorium der BASF-AG)**

Der Test der Gelelektrolyte erfolgte in speziellen Rundzellen mit ca. 3,6 cm Durchmesser direkt in der Glove-Box. Die Anodenschicht bestand aus MCMB-Graphit und PUR-Bindemittel auf Cu-Folie und die Kathodenschicht aus LiCoO<sub>2</sub> bzw. einem Manganspinell mit PVDF-Bindemittel und Leitruß, auf Al-Folie aufgetragen. Die Zellen wurden aus einem Teflondeckel mit einer Edelstahlkontaktplatte, die mit dem Minuspol-Steckterminal für die Batterieanode verbunden ist, und aus einem Teflonboden, entsprechend mit Edelstahlplatte und Pluspol-Steckterminal für die Batteriekathode, zusammengesetzt. Zum Zellenbau wurden die allseits um ca. 1mm über die Edelstahlkontaktplatten überstehenden Elektrodenfolien jeweils mit ihrer Metallschichtseite auf den Edelstahlkontaktplatten fixiert. Die Gelelektrolyte wurden zwischen die Elektroden gelegt (ebenfalls mit Überstand) und zusätzlich, um den Kontakt zu verbessern, mit LP40 Selektipur, einem Batterieelektrolyt der Firma MERCK (1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC), benetzt. Die Zellen wurden mit einem Anpreßdruck von 10 N/cm<sup>2</sup> geschlossen und innerhalb der Spannungsgrenzen 3,2 bis 4,18 V galvanostatisch nach einem Standardmeßprogramm zyklisiert<sup>21</sup>.

#### **4.8 Dielektrische Spektroskopie und druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen**

Impedanz- und dielektrische Spektroskopie haben prinzipiell die gleiche experimentelle Basis, werden aber mit unterschiedlichen Intentionen genutzt, entsprechend gibt es technische Unterschiede<sup>22</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der dielektrischen Relaxation von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)<sup>22</sup> verwendet (Fakultät für Physik der Uni Leipzig) und zur Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck (Max-Planck-Institut for Polymerforschung Mainz).

Im ersten Fall wurde ein Frequency Response Analyzer der Firma SOLARTRON (FRA1260) verwendet. Die Messungen wurden im Frequenzbereich von 10<sup>-2</sup> bis 10<sup>7</sup> Hz durchgeführt. Die Elektrolyte wurden mit Messingelektroden kontaktiert. Zur Temperierung im Bereich von -100 bis 100°C wurde flüssiger Stickstoff verwendet.

Zur Messung der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck kam eine Messanordnung (Eigenbau) zur Anwendung, die an der Universität Ulm entwickelt wurde<sup>23,24</sup>. Zur Druckübertragung auf die Probe wurde Silikonöl verwendet. Die Leitfähigkeit wurde im Frequenzbereich zwischen 1 Hz und 5 MHz mittels dielektrischer Spektroskopie gemessen<sup>25</sup>.

#### 4.9 Positronenlebensdauerspektroskopie

Dringen Positronen, welche von radioaktiven Quellen mit hoher kinetischer Energie emittiert werden, in Werkstoffe ein, so werden sie innerhalb von 1 ps durch Kollision mit Atomen oder Molekülen auf thermische Energie abgebremst. In Polymeren kann ein Teil der Positronen ein gebundenes Elektron-Positron-Paar, das Positronium, bilden<sup>26</sup>. Während ein individuelles Positron eine Lebensdauer zwischen 0 und  $\infty$  haben kann, zerfällt ein Ensemble von Positronen, die aus einem einheitlichen Zustand heraus zerstrahlen, nach einer exponentiell abklingenden Funktion,  $\exp(-t/\tau)$ , wobei die Zeitkonstante des Zerfalls  $\tau$  als Positronenlebensdauer bezeichnet wird<sup>26,27</sup>. Im realen Lebensdauerspektrum können mehrere Komponenten auftreten,  $n(t) = \sum I_i \exp(-t/\tau_i)$ , deren Zeitkonstanten  $\tau_i$  und Intensitäten  $I_i$  ( $\sum I_i = 1$ ) verschiedene Zerfallsprozesse beschreiben. In Polymeren treten mindestens drei Komponenten auf, die folgenden Ursprung haben:

1. der Zerfall des para-Positronium (p-Ps)
2. der Zerfall von Positronen, welche kein Ps gebildet haben
3. die sogenannte Pick-off Zerstrahlung des ortho-Positroniums (o-Ps), diese korreliert mit der Hohlraumgröße im Polymeren.

Die Positronenlebensdauerspektren wurden mit einer Fast-Fast-Koinzidenzapparatur<sup>26,27</sup> mit schnellen Szintillationsdetektoren am H.H.Wills Physics Laboratory der Universität von Bristol durchgeführt<sup>28</sup>. Die Kanalbreite und die Zeitauflösung betragen 50,52 ps bzw. 260 ps. Als Positronenemitter wurde eine Kapton-Folie verwendet, die <sup>22</sup>NaCl enthält. Diese Quelle wurde zur Messung zwischen zwei identische Proben (ca. 8 x 8 mm in der Fläche, ca. 1,2 mm dick) gelegt und der Probe-Quelle-Sandwich zwischen zwei Szintillationsdetektoren gehalten. Die Quellenkorrektur wurde durch Messungen an einer Referenzprobe mit gut bekannter Positronenlebensdauer (Aluminium, 162ps) durchgeführt. Gleichzeitig mit dem Positron emittiert <sup>22</sup>Na ein 1,3 MeV- $\gamma$ -Quant, das die „Geburt“ des Positrons anzeigt und eine „Uhr“ (Zeit-Impulshöhenkonverter) startet. Der Zeitraum zwischen der Emission beider  $\gamma$ -Quanten ist identisch mit der Lebensdauer eines Positrons<sup>26,27</sup>. Jede Messung dauerte ca. 3h. Während dieser Zeit wurden ca.  $2 \times 10^6$  Koinzidenzereignisse registriert und die Lebensdauerspektren anschließend mit dem Programm LIFSPECFIT<sup>29</sup> ausgewertet. Mit Hilfe des Auswerteprogramms MELT<sup>30</sup> ist es möglich, die Größenverteilung des lokalen freien Volumens zu untersuchen. Dafür werden aber Lebensdauerspektren mit außergewöhnlich hoher statistischer Genauigkeit benötigt<sup>31,32</sup>. An einigen ausgewählten Proben wurden deshalb Spektren mit einer totalen Zählrate von  $15 \times 10^6$  Koinzidenzereignissen durchgeführt. Bei der klassischen Lebensdaueranalyse wird als Modellfunktion zur Beschreibung der Spektren eine Summe von diskreten Exponentialtermen angesetzt<sup>26,27</sup>:

$$s(t) = -\partial n(t)/\partial t = \sum (I_i/\tau_i) \exp(-t/\tau_i)$$

Gleichung 4-8

$s(t)$  ist der Anteil an Annihilationsereignissen im Zeitintervall zwischen  $t$  und  $t + \partial t$ ,  $n$  beschreibt den Anteil von Positronen, die zur Zeit  $t$  nach ihrer Entstehung noch nicht zerstrahlt wurden. Diese Gleichung liegt dem Programm LIFSPECFIT zu Grunde. Das Programm MELT setzt eine kontinuierliche Positronenlebensdauerintensitätsverteilung  $I(\tau)$  voraus und beschreibt das Lebensdauerspektrum durch die Funktion:

$$s(t) = \int [I(\tau)/\tau] \exp(-t/\tau) d\tau$$

Gleichung 4-9

Die übliche Auswertung der Positronenlebensdauer erfolgt nach dem Modell von Eldrup<sup>33</sup> und Jean<sup>34</sup>, nach dem die o-Ps Lebensdauer  $\tau_3$  mit dem Radius  $r$  der Hohlräume des freien Volumens, in welchem das o-Ps zerstrahlt, in folgender Beziehung steht:

$$\tau_3 = 0,5 \text{ ns} \{ 1 - r / (r + \delta r) + [(1/2\pi) \sin(2\pi r / (r + \delta r))] \}^{-1}$$

Gleichung 4-10

#### 4.10 AFM

AFM-Bilder wurden an der Fakultät für Physik der Universität Leipzig durchgeführt. Genutzt wurde ein NanoScope ILLA (Digital Instruments). Die Messungen wurden im Tapping mode bei Raumtemperatur durchgeführt.

#### Literatur

- <sup>1</sup> T.Lieser, K.Kemmer, Chem. Berichte 84 (1951) 4
- <sup>2</sup> B.Neises, W.Steglich, Angew. Chem. 90 (1978) 356
- <sup>3</sup> M.Ueda, T.Suzuki, J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed. 21 (1983) 2997
- <sup>4</sup> A.Weinkauf, Dissertation Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, 1999
- <sup>5</sup> J.Tübke, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997
- <sup>6</sup> A.Reiche, R.Sandner, A.Weinkauf, B.Sandner, G.Fleischer, F.Rittig, Polymer 41 (2000) 3821
- <sup>7</sup> F.Rittig, Dissertation, Universität Leipzig, 2000
- <sup>8</sup> J.Kärger, N.-K.Bär, W.Heink, H.Pfeifer, G.Seiffert, Z.Naturforschung, 50a (1995) 186
- <sup>9</sup> W.Heink, J.Kärger, G.Seiffert, G.Fleischer, J.Rauchfuß, J.Magn.Res. A, 114 (1995) 101
- <sup>10</sup> J.Kärger, H.Pfeifer, W.Heink, Adv. Magn.Res. 12 (1988) 1
- <sup>11</sup> G.Fleischer, F.Fujara, NMR Basic Princ. Progr. 30 (1994) 161
- <sup>12</sup> J.Evans, C.A.Vincent, P.Bruce, Polymer 28 (1987) 2324
- <sup>13</sup> P.G.Bruce, M.T.Hardgrave, C.A.Vincent, J.Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 271 (1989) 27
- <sup>14</sup> P.G.Bruce, M.T.Hardgrave, C.A.Vincent, Electrochimica Acta 37 (1992) 1517
- <sup>15</sup> F.Croce, R.Curini, S.Pantaloni, S.Passerini, A.Selvaggi und B.Scrosati, J.Appl. Electrochem. 18 (1988) 401
- <sup>16</sup> M.Watanabe, S.Nagaoka, K.Sanui, N.Ogata, Solid State Ionics 28 (1988) 911
- <sup>17</sup> H.S.Choe, B.G.Carroll, D.M.Pasquariello, K.M.Abraham, Chem. Mater. 9 (1997) 369
- <sup>18</sup> P.Lobitz, A.Reiche, H.Füllbier, J. of Power Sources 43-44 (1993) 467
- <sup>19</sup> A.Reiche, J.Tübke, R.Sandner, A.Weinkauf, B.Sandner, G.Fleischer, Electrochimica Acta, 43 (1998) 1429
- <sup>20</sup> A.Reiche, Dissertation, Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 1992
- <sup>21</sup> BMBF-Abschlußbericht, FK 03 N 3007 B9, 1999
- <sup>22</sup> A.Reiche, T.Cramer, G.Fleischer, R.Sandner, B.Sandner, F.Kremer, J.Kärger, J.Phys. Chem. B 102 (1998) 1861
- <sup>23</sup> W.Heinrich, B.Stoll, Colloid Polymer Sci. 263 (1985) 873
- <sup>24</sup> T.J.G.Reisinger, M.Zarski, W.H.Meyer, G.Wegner, Dielectrics Newsletters, (1997) 3
- <sup>25</sup> F.Kremer, L.Dominguez, W.H.Meyer, G.Wegner, Polymer 30 (1989) 2023
- <sup>26</sup> O.E.Morgensen, in „Positron Annihilation in Chemistry“, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, 1995
- <sup>27</sup> A.Dupasquier, A.T.Mills jr. Eds. Positron Spectroscopy of Solids, Proc. Int. School „Enrico Fermi“, July 1993, Varenna, Italy (IOS Press, Amsterdam, 1995)
- <sup>28</sup> A.Reiche, G.Dlubek, A.Weinkauf, H.M.Fretwell, A.A.Alam, G.Fleischer, F.Rittig, J.Kärger, W.Meyer, J.of.Phys. Chem, B, eingereicht
- <sup>29</sup> LIFSPECFIT 5.1, Lifetime spectrum fit version 5.1, 1992 (Technical University of Helsinki)

- 
- <sup>30</sup> A.Shukla, M.Peter, L.Hoffmann, Nucl. Instr. and Meth. A 335 (1993) 310 and L.Hoffmann, A.Shukla, M.Peter, B.Barbiellini, A.A.Manuel, Nucl. Instr. and Meth. A 335 (1993) 276
- <sup>31</sup> G.Dlubek, Ch.Hübner, S.Eichler, Nucl. Instr. and Meth. B 142 (1998) 191 and G.Dlubek, S.Eichler, phys. stat. sol. (a) 168 (1998) 333
- <sup>32</sup> G.Dlubek, S.Eichler, Ch.Hübner, C.H.Nagel, Nucl. Instr. and Meth. B 149 (1999) 501
- <sup>33</sup> M.Eldrup, D.Lightbody, J.N.Sherwood, Chem.Phys. 63 (1981) 51 und in: „Positron Annihilation“, Proc. 6<sup>th</sup> Int. Conf., P.G.Colemann, S.C.Sharma, L.M.Diana (eds.), North-Holland Publ. Co., 1982, S. 753
- <sup>34</sup> Y.C.Jean, Microchemical Journal, 72 (1990) 72 und in: „Positron Annihilation“, Proc. 10<sup>th</sup> Int. Conf., Y.-J.He, B.-S.Cao, Y.C.Jean (eds.), Mat. Sci. Forum 175-178 Trans Tech. Publ. (1995), S.59

## 5. Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Weiterführende Untersuchungen zur Struktur der Gelelektrolytfilme

#### 5.1.1 Mikrogele und Morphologie -AFM

In Abschnitt 3.3 wurden Gelelektrolyte entsprechend ihrer thermischen Eigenschaften in zwei große Gruppen unterteilt, in heterogene und homogene Gele, wobei sich sämtliche untersuchten Polymernetzwerke durch eine relativ hohe Netzwerkdichte auszeichnen (Abs. 3.2).

Die radikalische Polymerisation von multifunktionalen Vinylverbindungen, u. a. von Oligo(ethylenglycol)<sub>n</sub>dimethacrylaten, die in der vorliegenden Arbeit zur Herstellung der Gelelektrolyte verwendet wurden, führt genaugenommen nicht zu homogenen Strukturen. Im Verlauf der Polymerisation bilden sich als erstes sogenannte Mikrogele, d. h., unimolekulare, intern vernetzte Makromoleküle geringer Größe ( $10^1$ - $10^2$  nm Ref. 1,2 bzw.  $10^1$ - $10^4$  nm Ref. 3), die im Monomeren zunächst löslich sind. Diese aggregieren bzw. vernetzen im weiteren Polymerisationsverlauf durch Reaktion äußerer Kettensegmente zu unlöslichen Makrogelen<sup>1,2,4,5</sup>.

So bilden sich nach Untersuchungen von Y.Y.Chiu et al.<sup>1</sup> bei der radikalischen Polymerisation von Ethylenglycoldimethacrylat unmittelbar mit dem Beginn der Reaktion Mikrogele, deren Größe über den gesamten Polymerisationsverlauf einer bimodalen Verteilung unterliegen (12-18 nm und 35-51 nm). Die größeren Teilchen werden als Kombination der kleineren betrachtet. Mit fortschreitender Polymerisation wurde ein Anstieg der Vernetzungsdichte der Teilchen beobachtet. Am Gelpunkt betragen die Teilchengrößen: 17-25 nm und 71-123 nm (ähnliche Größenangabe auch in Ref.2). Teilchengröße und Gelzeit variierten etwas in Abhängigkeit von der Initiatormenge und der Reaktionstemperatur.

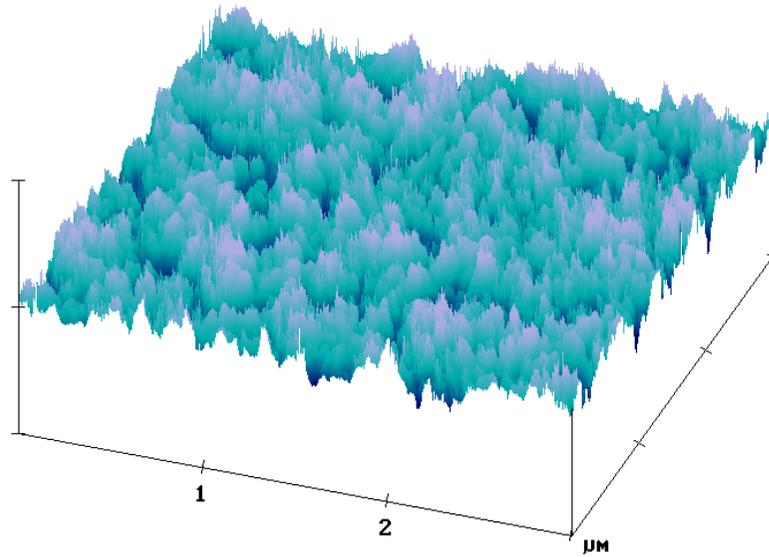
Unter Berücksichtigung dieser Untersuchungen ist zu erwarten, daß die Netzwerke der untersuchten Gelelektrolyte generell in ihrer Struktur uneinheitlich sind und Bereiche höherer und niedrigerer Netzwerkdichte aufweisen.

In Zusammenarbeit mit Dr. C.M.Papadakis, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Uni Leipzig wurde die Morphologie extrahierter Probekörper heterogener Gele am Beispiel von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) und Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE), jeweils hergestellt in einer Lösung aus 0.6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, mittels AFM untersucht. Für diese Gele wurden signifikante Unterschiede hinsichtlich der Leitfähigkeit festgestellt. Während Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Gele mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher Leitfähigkeiten im Bereich  $10^{-4}$  S/cm bei Raumtemperatur erreichen, zeigen Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Gele auch bei hohen (EG)<sub>11</sub>DME-Gehalten nur Leitfähigkeiten  $\ll 10^{-5}$  S/cm (Abs.5.3.2).

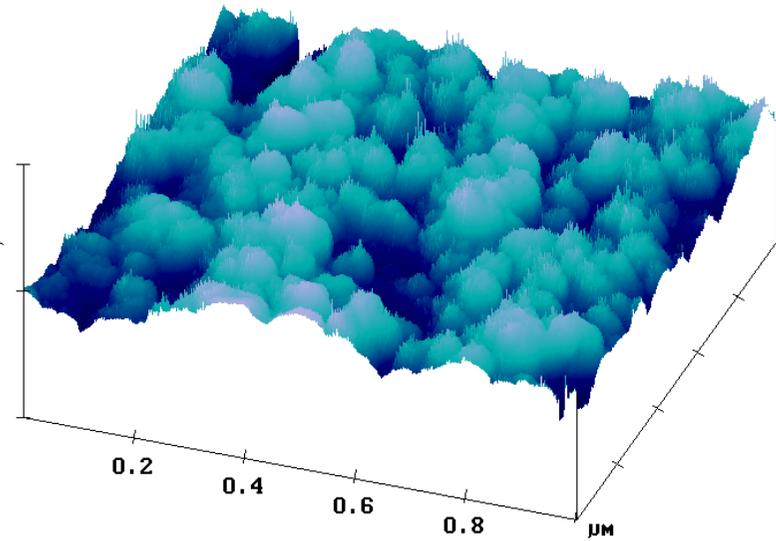
Dieses Verhalten kann nicht mit der mittels DMA bestimmten Netzwerkdichte erklärt werden (Abs. 3.2). Diese ist bei Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) mit  $M_c \approx 650$  g/mol eher niedriger als bei Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) mit  $M_c \approx 360$  g/mol (Tab.3-2 in Abs.3.2). Vergleicht man die  $\tan \delta_{\max}$ -Werte der extrahierten Gele 0,52 (101 °C) für Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)<sup>32</sup> und 0,20 (177 °C) für Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)<sup>38</sup>, sollte das Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Netzwerk flexibler sein. Die Elastizitätsmoduli  $E'$  bei 25°C sind für beide Gele vergleichbar und liegen bei ca. 30 MPa.

Die AFM-Aufnahmen der beiden Polymernetzwerke (Abb. 5-0) zeigen die erwartete inhomogene Struktur, unterscheiden sich aber deutlich in ihrer Morphologie. Die Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Oberfläche

Scangröße: 3 $\mu$ m



Scangröße: 1 $\mu$ m

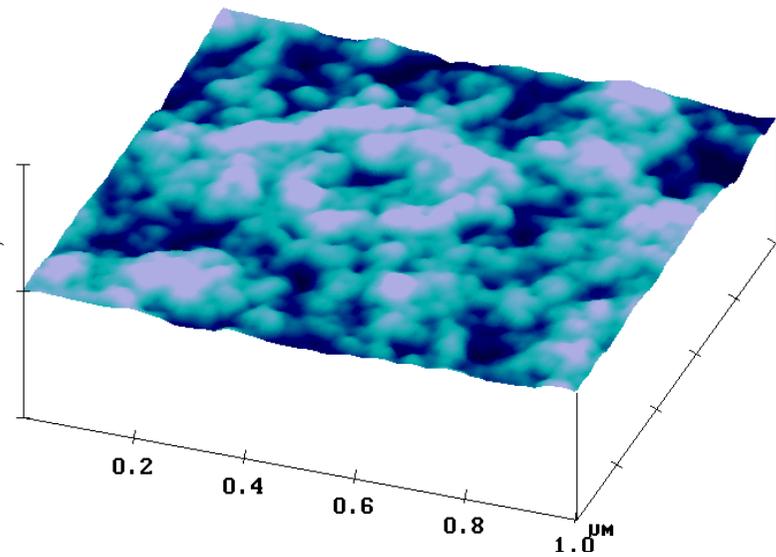
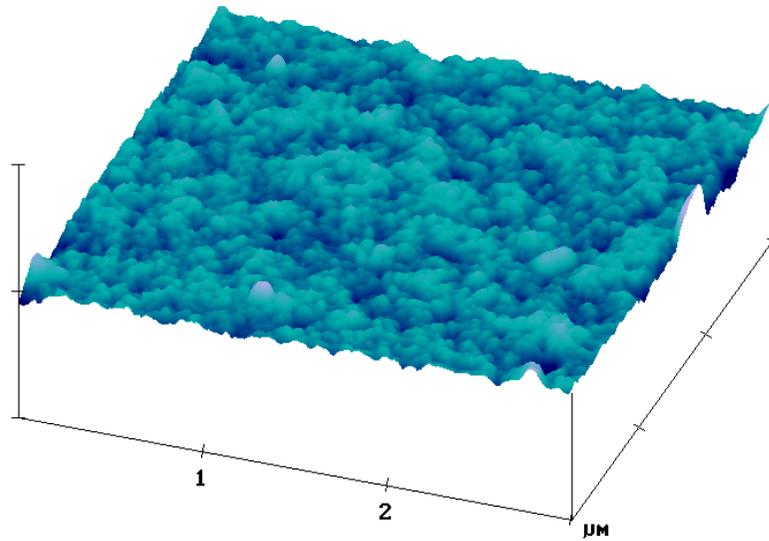


**Abbildung 5-0 a**  
AFM-Aufnahme von  
Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)  
hergestellt in 65 wt%  
(EG)<sub>11</sub>DME und 0,6  
mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> nach  
Extraktion

Höhenskala 200 nm

**Abbildung 5-0 b**  
AFM-Aufnahme von  
Poly(MAN-alt-  
(EG)<sub>4</sub>DVE)  
hergestellt in 65 wt%  
(EG)<sub>11</sub>DME und 0,6  
mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>  
nach Extraktion

Höhenskala 200 nm



ist sichtlich rauher. Die RMS-Rauhigkeit beträgt ca. 20 nm im Vergleich zu der von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) mit ca. 5 nm.

Nur im Fall von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) ist die sphärolithische Form der Partikel relativ gut zu erkennen. Die Partikelgrößenverteilung umfaßt Teilchen zwischen 50 und 110 nm, liegt also im für Mikrogele angegebenen Größenbereich. Im Fall von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) wurde auf Grund der Asymmetrie der Teilchen keine Partikelgröße bestimmt.

Insgesamt scheint die Struktur von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE) deutlich dichter gepackt als die von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA).

Unterschiede im Verlauf der Photopolymerisation werden als Ursache für die Verschiedenheit der Makrostruktur der beiden Gele angesehen. Weinkauff<sup>32</sup> schlußfolgert auf Grundlage ihrer Untersuchungen, daß bei der Copolymerisation von MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE bedingt durch eine charge transfer-Wechselwirkung der beiden Monomere ein Copolymer entsteht, welches streng alternierend zwei MAN-Bausteine pro einen (EG)<sub>4</sub>DVE-Grundbaustein enthält. Es ist anzunehmen, daß die entstehende Struktur relativ dicht ist. Während die Polymerisation von (EG)<sub>3</sub>DMA in Gegenwart von Weichmacher und Leitsalz in einem Zeitraum von 5 min abgeschlossen ist, benötigt die alternierende Copolymerisation von MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE unter vergleichbaren Bedingungen wesentlich mehr Zeit<sup>32</sup> (Abs.3.1), was darauf hindeutet, daß der Grad intramolekularer Reaktionen im letzteren Fall deutlich höher ist. Das erklärt einerseits die kompaktere Struktur und andererseits die im Vergleich zum Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Netzwerk höheren  $M_c$ -Werte.

Im Gel sind die zwischen dem Polymeren befindlichen Hohlräume sicherlich mit der flüssigen Phase gefüllt, wobei im Sinne eines optimalen Ladungstransportes ein Kontakt der Flüssigkeitssparten gewährleistet sein sollte, was auf Grund der dichteren Packung des Polymeren in Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE) offensichtlich nicht gewährleistet ist.

### 5.1.2 Dynamisch mechanische Analyse

#### 5.1.2.1 Gele mit PC als Weichmacher

Die in Abs. 5.3 beschriebenen Ergebnisse beziehen sich größtenteils auf Gele mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher. In diesen konnte die Kristallisationsneigung des Weichmachers nicht vollständig eingeschränkt werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit wurde mit der Arrheniusgleichung beschrieben. In Zusammenhang mit Untersuchungen zum freien Volumen (Abs. 5.4) war es wünschenswert, Gelelektrolyte zu untersuchen, die im gesamten interessierenden Temperaturbereich vollständig amorph sind und bei denen die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit mit der VTF-Gleichung gefittet werden kann. Entsprechende Eigenschaften zeichnen Gele mit Propylencarbonat (PC) als Weichmacher aus. Darüberhinaus sind wesentlich höhere Leitfähigkeiten als für (EG)<sub>11</sub>DME-haltige Gele zu erwarten, auf Grund der im Vergleich zum Dimethylether höheren Dielektrizitätskonstante des PC und dessen niedrigerer Viskosität.

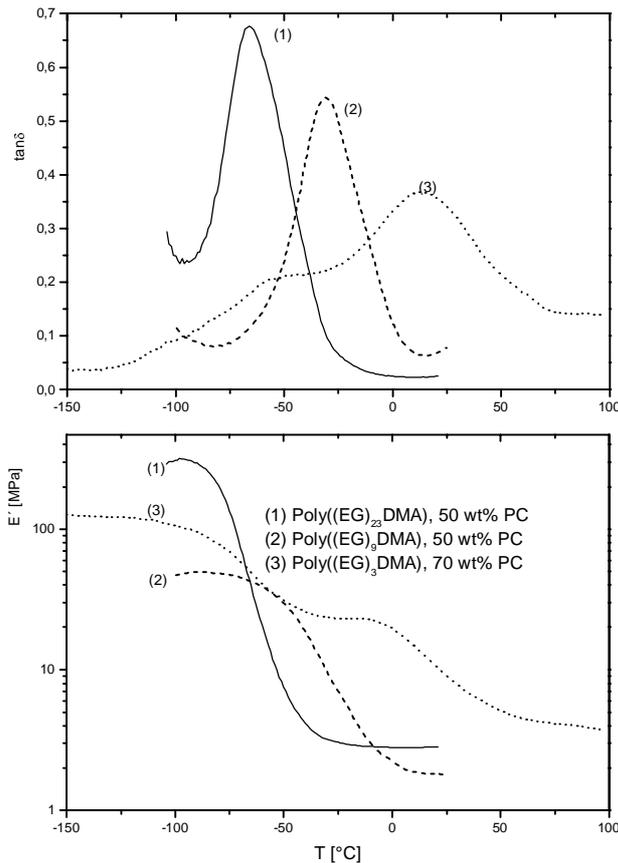
Die Netzwerkdicke ist, soweit bestimmt, deutlich niedriger als bei vergleichbaren Gelen mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher (Tabelle 5-1). Entsprechend geringer sind aber auch die ermittelten Elastizitätsmoduli  $E'$  bei Raumtemperatur (Tabelle 5-1) und damit die mechanische Stabilität, da, wie bereits in Abs. 3.3 diskutiert, mit sinkender Viskosität der Polymerisationslösung die Tendenz zu intramolekularen Zyklisierungsreaktionen und Kettenabbruchsreaktionen zunimmt.

Wie Tabelle 5-1 und Abbildung 5-1 zeigen, wirkt PC auf Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 3, 9 und 23 viel stärker weichmachend als (EG)<sub>11</sub>DME. Die bei Verwendung von PC gemessenen  $T_g$  sind deutlich niedriger als für (EG)<sub>11</sub>DME haltige Gele. 70 wt% PC senken die Glasübergangstemperatur von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) auf  $T_g = 13^\circ\text{C}$  herab. Während PC-haltige Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 9 und 23 im DMA-Plot nur ein Signal für den Glasübergang des Systems aufweisen, zeigen die DMA-Plots des Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Gels noch das Erweichen des Weichmachers bei  $-47^\circ\text{C}$ .

**Tabelle 5-1**

Elastizitätsmodul  $E'_{25^\circ\text{C}}$  als Maß für die mechanische Stabilität, ermittelt mittels DMA-Messungen für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit verschiedenen Weichmachern (Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Werte, Ref. 38)

Extrahiertes Gel							Gelelektrolyt	
Weichmacher	wt% WM	$c_{\text{Salz}}$	$T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ], ( $\tan \delta_{\text{max}}$ )	$E'$ [Mpa] $T = T_g + 60 \text{ K}$	$M_c$ exp. [g/mol] ( $\rho=1,0 \text{ g/cm}^3$ )	$M_c$ calc. [g/mo]	$T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ], ( $\tan \delta_{\text{max}}$ )	$E'_{25^\circ\text{C}}$ [MPa]
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)</u>								
(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,6	-36 (0,69)	3	820	570	-41 (0,50)	11
PC	50	0,6	-16 (0,79)	2	1505	570	-69 (0,68)	3
<u>Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)</u>								
(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,6	25 (0,43)	7	425	255	22 (0,44)	13
PC	50	0,6	39 (0,85)	3	(1092)	255	-31 (0,54)	2
	60	0,6	35 (1,21)	7	557	255	-51 (0,50)	4
	70	0,6	33 (1,41)	6	620	255	-62 (0,56)	3
<u>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</u>								
(EG) <sub>11</sub> DME	60	0,6	177 (0,20)	12	365	127	122 (0,44)	32
PC	70	0,6					13 (0,35)	7

**Abbildung 5-1**

DMA-Spektren für Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 3, 9 und 23 mit PC als Weichmacher, 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

(EG)<sub>11</sub>DME wurde ursprünglich aus Gründen der Verträglichkeit für vergleichende Untersuchungen als Weichmacher für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) ausgewählt. Der Löslichkeitsparameter von PC ist etwas höher. Für (EG)<sub>11</sub>DME ergibt sich mittels Inkrementverfahren ein Wert von  $\delta = 8,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  (Ref.6,7) und für PC von  $\delta = 13,3 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$  (Ref.7).

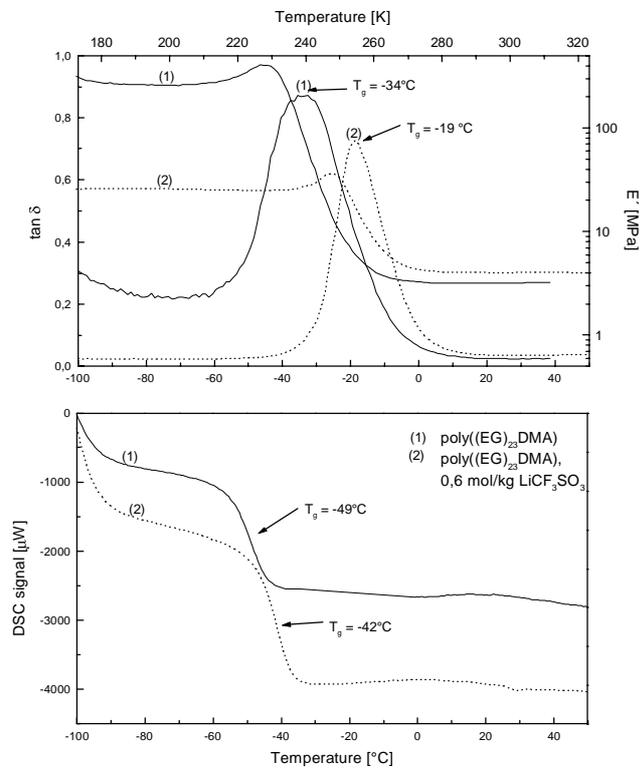
Bei (EG)<sub>11</sub>DME - haltigen Gelen wurde bei den üblicherweise verwendeten Weichmacherkonzentrationen ein Ausschwitzen des Weichmachers beobachtet, dies ist bei Nutzung von PC nicht der Fall. Überdies können höhere Weichmachergehalte in den Gelen realisiert werden.

### 5.1.2.2 Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Unter den verwendeten Dimethacrylaten hat Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) die niedrigste Glasübergangstemperatur. Es wurde daher zur Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom freien Volumens (Abs. 5.1.3.2 und 5.4.1) ausgewählt. In diesem Zusammenhang wurden die thermischen Eigenschaften von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) und einer Lösung von 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in diesem Polymeren mittels DSC und DMA bestimmt. Die DSC und DMA-Plots sind in Abbildung 5-2 dargestellt. Mittels DSC wird für das reine Polymere ein Glasübergang bei 224 K und für die salzhaltige Probe bei 231 K festgestellt. Die mit der DMA bestimmten Werte sind, wie zu erwarten, höher: 239 K für das reine Polymer und 254 K für die salzhaltige Probe.

Der Anstieg der Glasübergangstemperatur in Gegenwart des Salzes, der niedrigere  $\tan \delta_{\max}$  für die Salz-haltige Probe und deren höherer Speichermodul  $E'$  oberhalb des Glasübergangs können durch

Koordination der Kationen an das Polymer erklärt werden. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ist das Verhältnis der Speichermoduli der beiden Systeme umgedreht. Interessanterweise zeigt das reine Polymere den höheren Wert.



**Abbildung 5-2**

DMA- und DSC-Plots von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) im Vergleich zum Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-System, 0,6 mol/kg Salz

### 5.1.3 Ergebnisse der Positronenlebensdauerspektroskopie

Wie in Abs. 2.3.3 dargelegt, läßt sich die Leitfähigkeit polymerer Elektrolyte in Zusammenhang mit dem freien Volumen erklären.

Als Untersuchungsmethode haben sich in der Literatur Positronenlebensdauermessungen durchgesetzt. Entsprechende Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dlubek (ITA-Institut für innovative Technologien) durchgeführt

#### 5.1.3.1 Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)

Erste Untersuchungen wurden an Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) durchgeführt. Da es sich hierbei um heterogene Elektrolyte handelt, wie sich mittlerweile herausgestellt hat, liefern die Ergebnisse weniger Einsicht in den Zusammenhang zwischen freiem Volumen und Leitfähigkeit, wohl aber Ergebnisse zur Struktur und zum Mechanismus des Ladungstransportes in diesen Systemen.

Bei der Positronenlebensdauerspektroskopie werden Aussagen zum freien Volumen bzw. zur Hohlraumverteilung aus der Analyse der Positronenlebensdauerspektren gewonnen. Diese dokumentieren in der Regel drei Zerfallprozesse. Das sind die Zerstrahlung des para-Positroniums (p-Ps) (Eigenzerstrahlung), des freien Positrons und des ortho-Positroniums (o-Ps) (Pick-off Zerstrahlung). Nur die Lebensdauer des o-Ps  $\tau_3$  steht in Beziehung zum freien Volumen. Diese beträgt in reinem Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) 1790 ps. Lebensdauer  $\tau_3$  und Intensität  $I_3$  steigen mit zunehmendem Weichmachergehalt linear an. Für das Gel mit 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME wurde ein Wert für  $\tau_3$  von 2420 ps gefunden. Für den reinen Weichmacher läßt sich ein Grenzwert von  $\tau_3 = 2730$  ps extrapolieren (Abbildung 5-3).

Da im Fall eines Gels die Anwendung eines Zwei-Phasen-Modelles günstiger schien, wurden Versuche mit höherer statistischer Genauigkeit durchgeführt ( $16 \times 10^6$  Koinzidenzereignisse). In diesem Fall splittet der Peak für den Zerfall des o-Ps in Gelen mit (EG)<sub>11</sub>DME in zwei Komponenten auf (Tabelle 5-2). Unter Berücksichtigung der genannten Ergebnisse aus den Versuchen mit niedrigerer statistischer Genauigkeit kann die Komponente mit der Lebensdauer von ca. 1820 ps dabei der o-Ps-Zerstrahlung im Polymeren und die bei ca. 2750 ps der o-Ps-Zerstrahlung in der flüssigen Phase, d. h., in einer sogenannten o-Ps-Blase zugeordnet werden. Bei einer o-Ps-Blase handelt es sich nicht um einen statischen Hohlraum, sondern um einen Hohlraum der durch die Bewegung des o-Ps in der flüssigen Phase geschaffen wird.

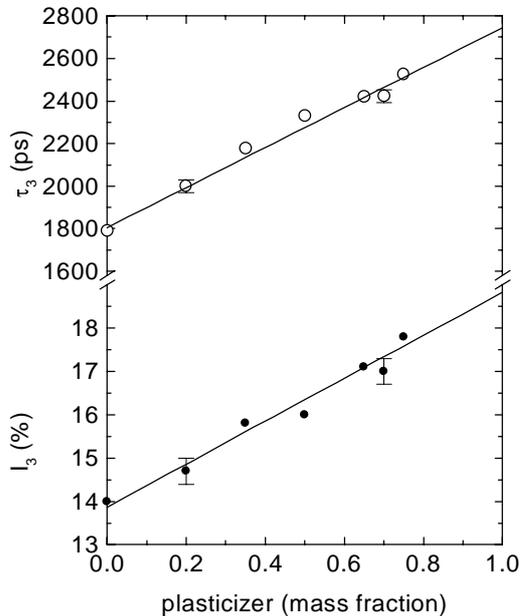
Prinzipiell können auch die mit niedriger statistischer Genauigkeit ermittelten Lebensdauerspektren (bis auf die genannten drei Experimente wurden alle folgenden Untersuchungen mit einer statistischen Genauigkeit von  $2 \times 10^6$  Koinzidenzereignissen durchgeführt) unter Zugrundelegung eines 4-Komponentenmodells gefittet werden, jedoch waren die Parameter  $\tau_3/I_3$  der beiden o-Ps-Komponenten in diesem Fall relativ ungenau, so daß darauf verzichtet wurde.

**Tabelle 5-2**

Lebensdauer  $\tau_3$  und Intensität  $I_3$  für Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) a) rein, b) Gel mit 35 % bzw. c) mit 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME,  $16 \times 10^6$ -count Spektren

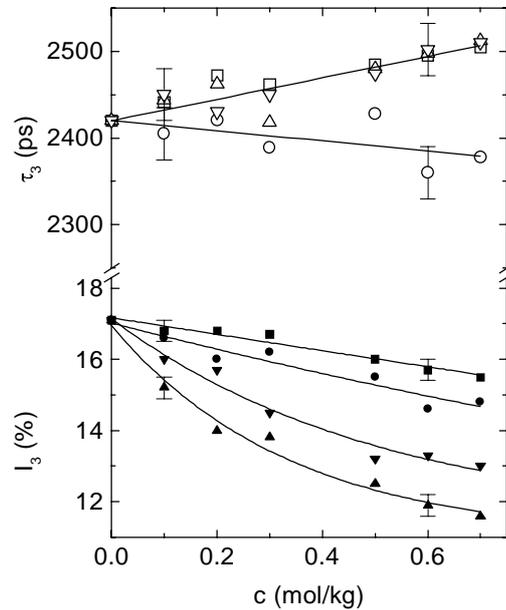
% (EG) <sub>11</sub> DME	$\tau_{3(I)}$ (ps)	$I_{3(I)}$ (%)	$\tau_{3(II)}$ (ps)	$I_{3(II)}$ (%)
-	1830	13,7 ( $\pm 0,3$ )	-	-
35	1803	9,5 ( $\pm 2,0$ )	2760	5,7 ( $\pm 2,0$ )
65	1810	4,2 ( $\pm 2,0$ )	2740	14,5 ( $\pm 2,0$ )

Neben dem Gehalt an (EG)<sub>11</sub>DME sind  $\tau_3$  und  $I_3$  der Gele weiterhin von der Konzentration und dem Typ des verwendeten Leitsalzes abhängig (Abbildung 5-4).



**Abbildung 5-3**

o-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$  und ihre Intensität  $I_3$  für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) in Abhängigkeit vom Gehalt an (EG)<sub>11</sub>DME



**Abbildung 5-4**

o-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$  und ihre Intensität  $I_3$  für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) mit 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME in Abhängigkeit von der Konzentration des Leitsalzes, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (■), LiClO<sub>4</sub> (●), LiPF<sub>6</sub> (▼), LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (▲)

Unter der Voraussetzung, daß neben der pick-off Zerstrahlung keine weiteren Vorgänge einen Zerfall des o-Ps hervorrufen, was für die untersuchten Systeme angenommen wird, kann über die folgende Beziehung der Radius des Hohlraums errechnet werden<sup>8,9,15</sup>:

$$\tau_{po} = 0.5ns \left[ 1 - \frac{r}{r + \delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi r}{r + \delta r}\right) \right]^{-1}$$

Gleichung 5-1

wobei  $\tau_{po}$  die Lebensdauer des o-Ps ist und  $r$  der Hohlraumradius.  $\delta r = 0,166$  ist ein empirischer Parameter, dessen Wert durch Untersuchung poröser Materialien mit bekannten Hohlraumradien bestimmt wurde. Mit einer o-Ps-Lebenszeit von  $\tau_3 = 1790$  ps ergibt sich mittels Gleichung 5-1 ein Hohlraumradius von  $r = 0,265$  nm, was mit  $V = 4\pi r^3/3$  einem Hohlraumvolumen von  $V = 0,088$  nm<sup>3</sup> entspricht. Zum Vergleich, typische o-Ps-Lebenszeiten bzw. die entsprechenden Hohlraumradien betragen für Polymere im Glaszustand ca.  $\sim 1500$  ps (0,23 nm, Epoxide<sup>10</sup>) bis  $\sim 2000$  ps (0,28 nm Polycarbonate<sup>11</sup>), während in gummiartigen Polymeren Lebenszeiten von ca. 2500 ps (0,32 nm, Polybutadien<sup>12</sup>) und größer beobachtet werden. Die für konventionelle Polyethersysteme ermittelten Hohlraumradien sind etwas größer 0,275 - 0,3 nm (Abs. 2.3.3)

Nach dem gleichen Verfahren kann der Hohlraum für die o-Ps- Blase berechnet werden. Mit  $\tau_3 = 2730$  ps ergibt sich ein im Vergleich zum Polymeren wesentlich größerer Hohlraumradius von 0,345 nm und ein o-Ps-Blasenvolumen von 0,172 nm<sup>3</sup>. Die Größe der o-Ps- Blase sollte

entsprechend der folgenden Gleichung in Beziehung zur Oberflächenspannung  $\gamma$  der Flüssigkeit stehen, in der sie gebildet wird<sup>13</sup>:

$$r(\text{nm}) = (\pi \hbar^2 / 16 m_e)^{1/4} \gamma^{-1/4} = 1.241 \gamma (\text{dyn/cm})^{-1/4}$$

Gleichung 5-2

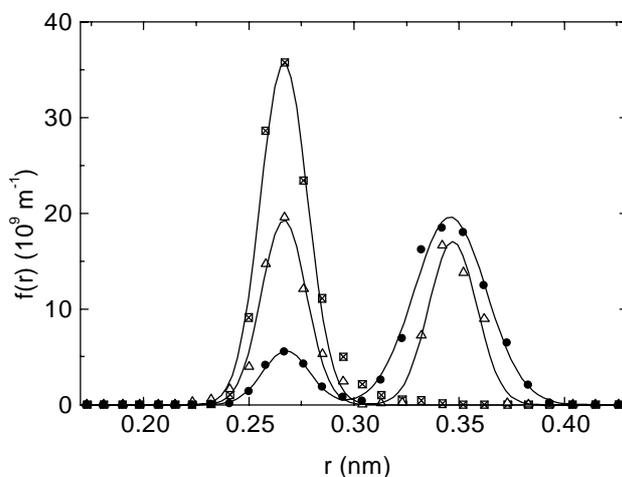
Dabei ist  $\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m_e$  die Masse eines Elektrons bzw. Positrons. Mit dem ermittelten Radius der o-Ps-Blase von 0,345 nm ergibt sich eine Oberflächenspannung von  $\gamma = 166 \text{ dyn/cm}$ . Dieser Wert ist wesentlich größer als die makroskopische Oberflächenspannung eines (EG)<sub>n</sub>DME, üblicherweise 28 - 44 dyn/cm in Abhängigkeit von dessen Molmasse<sup>14</sup>, d. h. der ermittelte Hohlraumradius der o-Ps-Blase ist unerwartet klein. Es wird angenommen, daß die durch das Polymere eingeschlossene Flüssigkeit unter Druck steht und in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt ist, was die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (Abs. 5.3.2), die für diese Gele beobachtet wurde, verständlich macht.

Mit Hilfe der folgenden Beziehung kann die Lebensdauerverteilung in eine Hohlraumradienverteilung transformiert werden<sup>15,16</sup>:

$$f(r) = -3.32 \{ \cos [2\pi r / (r + \delta r)] - 1 \} I(\tau) \tau^2 / (r + \delta r)^2$$

Gleichung 5-3

Das Ergebnis zeigt Abbildung 5-5. Im Mittelpunkt der Verteilung liegen die mittels Gleichung 5-1 bestimmten Hohlraumradien von 0,265 nm für das Polymere und von 0,345 nm für die o-Ps-Blase.



**Abbildung 5-5**  
Hohlraumradienverteilung, bestimmt für die Positronenlebensdauerverteilung für Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE): rein -□-, mit 35 wt% (EG)<sub>11</sub>DME -△- und mit 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME -●- (16 × 10<sup>6</sup> count spectra)

Im allgemeinen wird für polymere Elektrolyte angenommen, daß das freie Volumen mit steigendem Salzgehalt sinkt, da die Beweglichkeit des Polymeren durch die Solvation des Salzes bzw. die Koordination von Kationen eingeschränkt wird (Abs. 2.3.3). Im Ergebnis steigt die Glasübergangstemperatur. Entsprechend finden Wang<sup>17</sup> und Furtado<sup>18</sup> eine Abnahme der o-Ps-Lebensdauer für konventionelle polymere Elektrolyte auf der Basis von Polyetherurethanen mit steigender Salzkonzentration. Im Gegensatz dazu wird für die untersuchten Gelelektrolyte nur bei Verwendung von LiClO<sub>4</sub> als Leitsalz eine Abnahme der o-Ps-Lebensdauer beobachtet. Bei Einsatz von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiPF<sub>6</sub> oder LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> als Leitsalz steigt die o-Ps-Lebensdauer mit zunehmendem Salzgehalt an (Abbildung 5-4). Auf Grund Raman-spektroskopischer Untersuchungen (Abs. 3.4), Überführungszahlmessungen (Abs. 5.3.5) und dem Vergleich von Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion (Abs. 5.3.3.4) kann geschlußfolgert werden, daß das Salz in den

untersuchten Gelelektrolyten in der flüssigen Phase solvatisiert ist. Die zunehmende o-Ps-Lebensdauer sollte also Veränderungen in der flüssigen Phase widerspiegeln. Denkbar ist, daß das Salz einen Einfluß auf die Oberflächenspannung der o-Ps-Blase und damit auf deren Hohlraumradius hat.

Für alle untersuchten Gelelektrolyte nimmt die o-Ps-Intensität mit steigender Salzkonzentration ab. Dieses Verhalten kann nicht Ergebnis von Veränderungen in der o-Ps-Lebensdauer sein, da angenommen wird, daß neben der pick-off Zerstrahlung keine weiteren Prozesse existieren, die in den untersuchten Proben eine Auslöschung des o-Ps hervorrufen könnten. Der Anstieg der o-Ps-Lebensdauer für den größten Teil der untersuchten Leitsalze bestätigt diese Annahme. Der Abfall der o-Ps-Intensität mit steigender Salzkonzentration wird somit im Zusammenhang mit Inhibierungsprozessen gesehen, die die o-Ps-Bildung beeinflussen. Wang et al.<sup>17</sup> und Forsyth et al.<sup>19</sup> beobachteten ebenfalls eine Abnahme der o-Ps-Intensität mit steigendem LiClO<sub>4</sub>-Gehalt in Polyetherurethanen und erklärten diese mit einer abnehmenden Zahl von Hohlräumen. Nach neueren Untersuchungen ist die o-Ps-Intensität jedoch nicht von der Zahl der Hohlräume im Polymeren bzw. der o-Ps-Blasen abhängig<sup>20</sup>.

### 5.1.3.2 Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)

Im weiteren wurde die Zunahme des Hohlraumradius mit steigender Temperatur für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) und für LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-haltiges Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) untersucht, auf die flüssige Phase wurde vorerst verzichtet.

Die Entwicklung der o-Ps-Lebensdauer  $\tau_3$  und der o-Ps-Intensität  $I_3$  ist in Abbildung 5-6 dargestellt, zusammen mit der Lebensdauer der freien Positronen  $\tau_2$  und einer durchschnittlichen Lebensdauer  $\tau_{av}$ , ( $\tau_{av} = \int t s(t) dt$  mit  $s(t)$  Lebensdauerspektrum). Die Lebensdauern aller drei Zerfallsprozesse zeigen den erwarteten S-förmigen Verlauf mit der Temperatur, wie er auch von Stevens et al.<sup>21</sup> und Peng et al.<sup>17</sup> für die o-Ps-Lebensdauer beschrieben ist und reagieren damit auf Veränderungen des freien Volumens. Hinsichtlich dieses prinzipiellen Verlaufs der o-Ps-Lebensdauer mit der Temperatur und der geringen Temperatur-Abhängigkeit der o-Ps-Intensität  $I_3$  sind beide Proben vergleichbar.

Die aus dem Kurvenverlauf ermittelten Glasübergangstemperaturen sind, verglichen mit den Werten aus DSC und DMA, in Tabelle 5-3 aufgeführt. Wie erwartet, verschiebt sich der Glasübergang in Gegenwart des Salzes auch in diesem Fall zu höheren Temperaturen. Die Differenzen in den Glasübergangstemperaturen ermittelt durch DSC, DMA und PALS lassen sich durch den unterschiedlichen physikalischen Hintergrund der Meßmethoden erklären. Übereinstimmend für alle drei Meßmethoden wird ein Anstieg der Glasübergangstemperatur um 7 - 15 K bei Zugabe des Salzes beobachtet, der, wie bereits in Abs. 5.1.2.2 diskutiert, durch Koordination von Kationen an die Ethylenoxideinheiten des Polymeren erklärt werden kann.

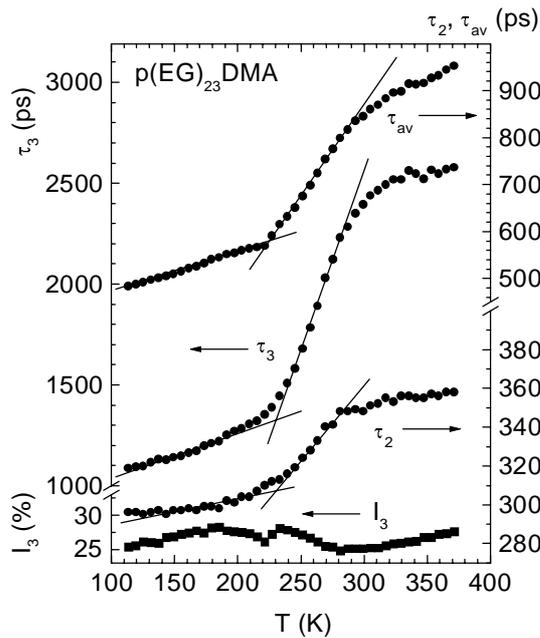


Abbildung 5-6

o-Pos- Lebensdauer  $\tau_3$  und ihre Intensität  $I_3$ , die Lebensdauer der freien Positronen  $\tau_2$  und die durchschnittliche Positronen-lebensdauer  $\tau_{av}$  für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)

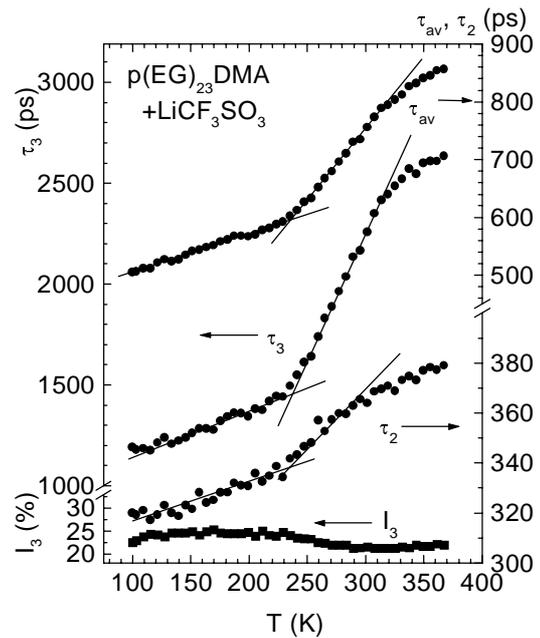


Abbildung 5-7

o-Pos- Lebensdauer  $\tau_3$  und ihre Intensität  $I_3$ , die Lebensdauer der freien Positronen  $\tau_2$  und die durchschnittliche Positronen-lebensdauer  $\tau_{av}$  für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Mittels Gleichung 5-1 wurden die Hohlraumradien und über  $v = 4\pi r^3/3$  die Hohlraumvolumina berechnet und in Abbildung 5-8 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich variieren die Hohlraumradien der beiden Proben zwischen 0,18 und 0,33 nm und die Hohlraumvolumina zwischen 20 und 160 Å<sup>3</sup>. Für Raumtemperatur werden Hohlraumradien von ca. 0,3 nm bzw. etwas größer gemessen, vergleichbar mit den Werten, die in Tab. 2-3 für Polyethersysteme zusammengestellt sind.

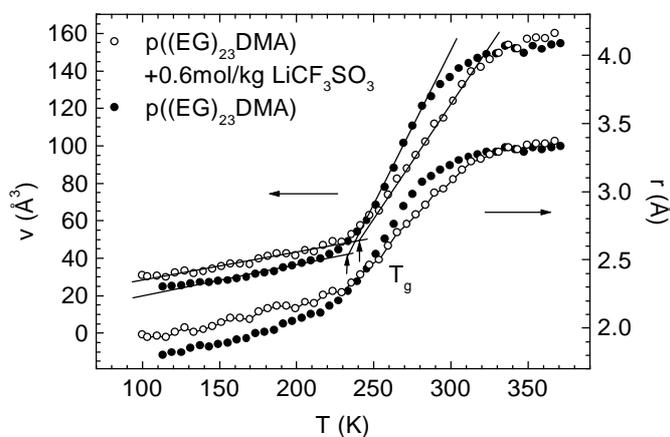


Abbildung 5-8

Vergleich des mittleren Hohlraumvolumens  $V$  und des Hohlraumradius  $r$  für reines Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) und Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Für Temperaturen oberhalb 300 K erreichen o-Ps-Lebensdauer bzw. Hohlraumvolumen ein Plateau. Nur wenn die Relaxationszeit des Polymeren deutlich niedriger ist als die der o-Ps Lebensdauer, kann der Hohlraumradius des Polymeren mittels PALS bestimmt werden. Diese Bedingung ist für Temperaturen  $> 300$  K nicht gegeben. Daher wird die o-Ps Lebensdauer in diesem Temperaturbereich unempfindlich gegenüber dem Hohlraumvolumen.

Aus dem Anstieg der linearen Kurvenabschnitte vor und nach dem Glasübergang wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens im Glas  $\alpha_{h,g}$  und im gummiartigen Zustand  $\alpha_{h,r}$  (Tabelle 5-3) mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

$$v(T) = v_g [1 + \alpha_{h,g}(T - T_g)] \text{ for } T < T_g \quad \text{Gleichung 5-4}$$

$$v(T) = v_g [1 + \alpha_{h,r}(T - T_g)] \text{ for } T > T_g \quad \text{Gleichung 5-5}$$

Die ermittelten thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens im gummiartigen Zustand  $\alpha_{h,r}$  sind mehr als eine Größenordnung höher als typische Werte für amorphe Polymere. Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist das freie Volumen in der salzhaltigen Probe erwartungsgemäß kleiner als im reinen Polymer. Unterhalb von  $T_g$  hat das reine Polymer das niedrigere Hohlraumvolumen der beiden Proben. Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Umkehrung des Verhältnisses der Elastizitätsmoduli  $E'$  der beiden Proben vor und nach dem Glasübergang (Abs. 5.1.2.2). Unterhalb des Glasübergangs hat die Gegenwart von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  offensichtlich einen weichmachenden Effekt auf das Polymer. Es wird angenommen, daß das Anion in diesem Temperaturbereich auf Grund seiner räumlichen Ausdehnung eine effektive Packung der Polymerketten verhindert. Ähnliche Ergebnisse werden auch von Stevens et al.<sup>21</sup> für Polypropylenoxid in Gegenwart von  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$  angegeben. Ein Anstieg des freien Volumens in Polyacrylnitril bei Zugabe von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  sowohl im glasartigen als auch im gummiartigen Zustand wurde kürzlich von Forsyth et al.<sup>22</sup> berichtet.

**Tabelle 5-3**

Vergleich der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  ermittelt über unterschiedliche Meßtechniken und der durch PALS bestimmten Parameter für reines Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) im Vergleich zum Elektrolyten mit 0,6 mol/kg  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$

	p((EG) <sub>23</sub> DMA)	p((EG) <sub>23</sub> DMA), 0,6 mol/kg
$T_g$ PALS [K]		
$\tau_3$	230	238
$v$	233	240
$T_g$ , DSC [K]	224	231
$T_g$ , DMA [K]	239	254
$[\partial v / \partial T]_r$ in $\text{Å}^3/\text{K}$	1,681	1,250
$[\partial v / \partial T]_g$ in $\text{Å}^3/\text{K}$	0,169	0,147
$\alpha_r$ in $\text{K}^{-1}$	$40,0 \cdot 10^{-3}$	$25,0 \cdot 10^{-3}$
$\alpha_g$ in $\text{K}^{-1}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-3}$
$v_g$ in $\text{Å}$	42	50

### 5.2 Der Ladungstransport in flüssigen Elektrolyten

Da der Ladungstransport in Gelelektrolyten stark von den Eigenschaften des verwendeten Weichmachers abhängig ist (Abs. 2.3.4), erschien es sinnvoll, diese vorab hinsichtlich Viskosität, Selbstdiffusion und Leitfähigkeit gesondert zu untersuchen. Zu Vergleichszwecken wurde bevorzugt (EG)<sub>11</sub>DME verwendet, daneben aber auch niedermolekulare (EG)<sub>n</sub>DME mit n = 2 und 4, sowie cyanethylierte Oligoethylenglykole ((EG)<sub>n</sub>CN), Dicyanessigester ((EG)<sub>n</sub>DCA) und PC getestet (vgl. Abs.4.1.1).

#### 5.2.1 Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Viskosität und Selbstdiffusion

Für die reinen Lösungsmittel, aufgeführt in Tabelle 5-4 und Abbildung 5-11, ergibt sich entsprechend der Stokesschen Gleichung eine lineare Beziehung zwischen Lösungsmitteldiffusion  $D_{LM}$  und Fluidität  $1/\eta$  (Abbildung 5-9).

$$D/kT = 1/6\pi\eta r_i \quad \text{Gleichung 5-6}$$

Näherungsweise gilt das auch für die Ladungsträger- und Lösungsmitteldiffusion in den Salzlösungen (Abbildung 5-10). Da Ladungsträgerdiffusion und Leitfähigkeit über die Nernst-Einstein-Gleichung (Gleichung 5-7) in Beziehung stehen, wäre zu erwarten, daß auch eine lineare Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität besteht:

$$D/kT = \sigma/e^2 N_A c_0 = \lambda/e^2 N_A \quad \text{Gleichung 5-7}$$

Diese allgemein als Waldensche Regel bezeichnete Beziehung:

$$\lambda \eta = const. \quad \text{Gleichung 5-8}$$

ist im Fall der untersuchten Lösungsmittel nicht gültig, wie Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11 zeigen. Dieser Sachverhalt wurde wiederholt für niedermolekulare Ethylenglykole beschrieben<sup>23</sup>. Ursachen sind die Abhängigkeit des Ionenradius  $r_i$  von der Salzkonzentration und der unterschiedliche Grad der Ionenassoziation in diesen Lösungen.

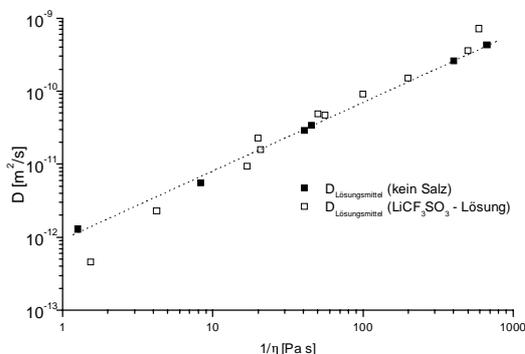
#### 5.2.2 Die Stokesschen Radien

Lösungsmittel- und Ionenradien wurden in Kenntnis der Viskosität und Selbstdiffusionskoeffizienten mit Hilfe der Stokesschen Gleichung (Gleichung 5-1) ermittelt, wobei zu beachten ist, daß die Beziehung genau genommen nur für kugelförmige Teilchen gültig ist. Die Ergebnisse sind Tabelle 5-4 zusammengefaßt.

Es kann abgeleitet werden:

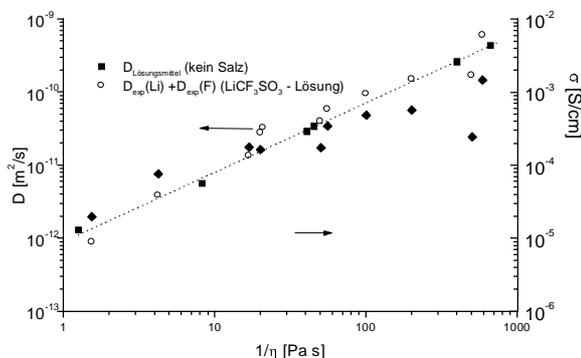
Die Lösungsmittelmoleküle wechselwirken untereinander, da, wie am Beispiel von (EG)<sub>11</sub>DME und (EG)<sub>9</sub>CN<sub>2</sub> gezeigt, die Lösungsmittelradien auch im reinen Lösungsmittel mit steigender Temperatur kleiner werden. Für die Mehrheit der untersuchten Lösungen nehmen diese Wechselwirkungen in Gegenwart von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ab, da die Lösungsmittelradien sinken. Für die LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Lösungen gilt

erwartungsgemäß  $r_{\text{Kation}} > r_{\text{Anion}} > r_{\text{LM}}$ . Die größten Radien wurden für die Kationen berechnet, erklärbar mit der bevorzugten Koordination von Kationen an die Lösungsmittelmoleküle. Anionen liegen keinesfalls völlig frei im System vor, wie sich aus den im Vergleich zu den Radien der Lösungsmittelmoleküle größeren Anionenradien ableiten läßt.



**Abbildung 5-9**

Lösungsmitteldiffusion  $D_{\text{exp}}(\text{H})$  in Abhängigkeit von der Fluidität  $1/\eta$  für verschiedene Lösungsmittel ((EG)<sub>n</sub>DME, n = 2, 4 und 11, (EG)<sub>n</sub>(CN)<sub>2</sub>, n=1,2,9, But-CN, (EG)<sub>9</sub>DCA) (■) und ihre LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Lösungen (□), 23°C



**Abbildung 5-10**

Ladungsträgerdiffusion  $D = D_{\text{exp}}(\text{F}) + D_{\text{exp}}(\text{Li})$  (○) und Leitfähigkeit  $\sigma$  (◆) in Abhängigkeit von der Fluidität  $1/\eta$  für Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in verschiedenen Lösungsmitteln (wie Abbildung 5-9) 23°C, zum Vergleich ist  $D_{\text{exp}}(\text{H})$  des reinen Lösungsmittels mit eingezeichnet (■)

**Tabelle 5-4**

Stokesche Radien für die Lösungsmittelmoleküle des reinen Lösungsmittels im Vergleich zu Ladungsträger- und Lösungsmittelradien der LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Lösungen, ermittelt über Gleichung 4-1

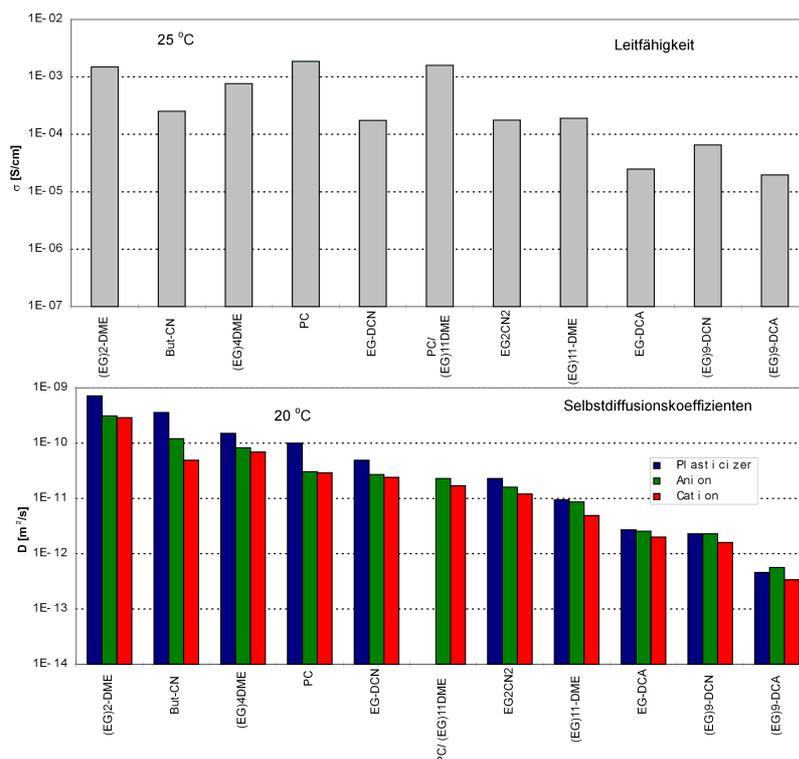
	$T$ [°C]	Reines Lösungsmittel (LM)		Flüssiger Elektrolyt				
		Viskosität [Pa s]	$r_{\text{LM}}$ [pm]	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$r_{\text{LM}}$ [pm]	$r_{\text{Anion}}$ [pm]	$r_{\text{Kation}}$ [pm]	$r_{\text{Kation}}/r_{\text{LM}}$
(EG) <sub>2</sub> DME	20	$9,3 \cdot 10^{-4}$	220	0,55	180	410	440	2,5
(EG) <sub>4</sub> DME	23	$2,5 \cdot 10^{-3}$	330	0,6	290	540	630	2,2
(EG) <sub>11</sub> DME	25	$2,5 \cdot 10^{-2}$	300	0,74	320	340	690	2,2
	45	$2,1 \cdot 10^{-2}$	190		280	290	500	1,8
	60	$1,6 \cdot 10^{-2}$	180		260	260	400	1,5
	75				250	240	330	1,3
	90				230	220	280	1,2
(EG) <sub>11</sub> DME/ (EG) <sub>4</sub> DME	23			0,6	260	350	480	1,9
But-CN	22	$1,5 \cdot 10^{-3}$	350	0,3	230	90	90	0,4
But-CN/ (EG) <sub>11</sub> DME	22			0,3	240	360	600	2,5
(EG)CN <sub>2</sub>	23	$1,5 \cdot 10^{-2}$		0,23	220	400	450	2,0
	80				53	77	77	1,4
(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	22	$2,2 \cdot 10^{-2}$	290	0,3	190	270	360	1,9
(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> / (EG) <sub>11</sub> DME	22			0,3	280	270	510	1,8
(EG) <sub>9</sub> CN <sub>2</sub>	23	0,12	320	0,64	400	400	570	1,4
	40	0,064	225		280	240		
	60	0,032	200		270	215		
	80	0,018	180		270	215	290	
(EG) <sub>9</sub> DCA	20	0,80	210	0,59	720	590	970	1,4

Für  $(EG)_nDME$  mit  $n = 2$  und  $4$ , aber auch  $(EG)CN_2$ , werden relativ große vergleichbare Anionen- und Kationenradien beobachtet. Diese Lösungsmittel koordinieren Kationen, die Raman-spektroskopisch ermittelten  $Li-O_x$ -Intensitäten sind sogar deutlich höher als bei höhermolekularen  $(EG)_nDME$ . Jedoch ist die Ladungsträgerseparation unvollständig und der Grad der Ionenassoziation bzw. der Gehalt an Ionenpaaren relativ hoch (vgl. Abs. 3.4). Die vergleichsweise großen Ionenradien deuten auf lösungsmittelseparierte Ionenpaare. Dagegen dominieren in der But-CN-Lösung und in der  $(EG)CN_2$ -Lösung bei  $80^\circ C$  offensichtlich Kontaktionenpaare. Bei Temperaturerhöhung nehmen die Radien aller untersuchten Spezies ab, bedingt durch den steigenden Grad der Ionenassoziation.

Im Fall von  $(EG)_9CN_2$  und  $(EG)_9DCA$  wird bei Zugabe des Salzes eine Vergrößerung der Lösungsmittelradien beobachtet. Eine mögliche Erklärung wäre die Verbrückung der Lösungsmittelmoleküle durch Wechselwirkung mit den Ladungsträgern. Entsprechend werden im Vergleich zu  $(EG)_{11}DME$ -Lösungen (vergleichbare Molmasse) merklich größere Anionenradien, im Fall von  $(EG)_9DCA$  aber auch deutlich größere Kationenradien beobachtet.

Bei Zugabe von  $(EG)_{11}DME$  zu Lösungen von  $LiCF_3SO_3$  in But-CN oder  $(EG)_2CN_2$  steigen die Kationenradien erwartungsgemäß sichtlich an.

Im Fall der  $(EG)_4DME$ -Lösung ist ein Vergleich der ermittelten Werte mit der Literatur möglich. Nach Ward et al.<sup>23</sup> ist für eine Lösung von  $1 \text{ mol/kg } LiCF_3SO_3$  in  $(EG)_4DME$  ( $35^\circ C$ ) von einem  $r_{LM} = 187 \text{ pm}$ ,  $r_{Anion} = 326 \text{ pm}$  und einem  $r_{Kation} = 383 \text{ pm}$  auszugehen. Diese Werte sind kleiner als in Tabelle 5-4 angegeben. Das Verhältnis  $r_{Kation}/r_{Anion}$  ist aber gleich. Jedoch wurde bei einer deutlich höheren Salzkonzentration und einer etwas höheren Meßtemperatur gearbeitet. Das heißt, der Grad der Ionenassoziation sollte zunehmen und die Ionenradien folglich sinken. Für Lösungen von  $0,45 \text{ mol/kg } LiBF_4$  in  $(EG)_4DME$  ( $27^\circ C$ ) werden folgende Werte angegeben<sup>24</sup>:  $r_{LM} = 190 \text{ pm}$ ,  $r_{Anion} = 510 \text{ pm}$  und  $r_{Kation} = 470 \text{ pm}$ . Wiederum sind Anionen- und Kationenradien nahezu gleich und der Lösungsmittelradius stimmt gut mit dem von Ward<sup>23</sup> angegebenen Wert überein. D.h. insgesamt sollten die in Tabelle 5-4 aufgeführten Werte im plausiblen Bereich liegen, was auch heißt, daß sowohl Diffusions- als auch Viskositätsdaten mit der Literatur übereinstimmen.



**Abbildung 5-11**

Selbstdiffusionskoeffizienten des Weichmachers und der Ladungsträger sowie die Leitfähigkeit für Lösungen von  $LiCF_3SO_3$  in unterschiedlichen Lösungsmitteln

Die Relation zwischen Ladungsträgerdiffusion und Lösungsmitteldiffusion in den verschiedenen untersuchten  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -Lösungen ist auch in Abbildung 5-11 deutlich gemacht. Die Unterschiede zwischen Lösungsmittel- und Ladungsträgerdiffusion sind relativ gering. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist an die Beweglichkeit des Lösungsmittels gekoppelt. Entsprechend der weiter oben diskutierten Beziehung (Gleichung 5-1) sinken Ladungsträger- und Lösungsmitteldiffusion mit steigender Viskosität des Lösungsmittels. Während die Beziehung zwischen  $D$  und  $\eta$  für die untersuchten Salzlösungen noch erkenntlich ist, ist die ionische Leitfähigkeit deutlich vom Grad der Ionenassoziation in den einzelnen Elektrolyten abhängig (Abbildung 5-10, Abbildung 5-11).

### 5.2.3 Viskosität, Leitfähigkeit, Selbstdiffusion in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit von Viskosität, Leitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizienten konnte für verschiedene Elektrolytsysteme mit guter Näherung nach Arrhenius berechnet werden. Die Ergebnisse in Tabelle 5-5 wurden durch Daten für eine Lösung von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_4\text{DME}$  ergänzt, die von Ward et al. ermittelt worden. Für die einzelnen Elektrolytsysteme stimmen Viskosität, Leitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizienten größenordnungsmäßig hinsichtlich ihrer Aktivierungsenergie überein. In der Regel wurden wesentlich kleinere Aktivierungsenergien für die Fluidität als für die Leitfähigkeit und die Selbstdiffusion bestimmt. Trotz der begrenzten Datenmenge in Tabelle 5-5 lassen sich folgende Verallgemeinerungen treffen:

**Tabelle 5-5**

Aktivierungsenergie  $E_A$ , ermittelt aus der Temperaturabhängigkeit der Fluidität und der Diffusion des reinen Lösungsmittels, im Vergleich zur  $E_A$  von Fluidität, Diffusivität und Leitfähigkeit von verschiedenen  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -Lösungen

	Aktivierungsenergie $E_A$ in kJ/mol			
	$(\text{EG})_4\text{DME}$ Ref. 23	$(\text{EG})_{11}\text{DME}$	$(\text{EG})\text{CN}_2$	$(\text{EG})_9\text{CN}_2$
<i>reines Lösungsmittel:</i>				
Fluidität	14,0			29,3
$D_{\text{exp}}(\text{H})$	17,0	27,1	37,3	40,4
<i><math>\text{LiCF}_3\text{SO}_3</math>-Lösungen:</i>				
Fluidität	18,1	18,8	(8,35)	34,7
$D_{\text{exp}}(\text{H})$	21,5	26,1	32,4	42,8
$D_{\text{exp}}(\text{F})$	21,9	28,1	35,8	46,2
$D_{\text{exp}}(\text{Li})$	21,2	32,3		
Leitfähigkeit		23,9	26,2	37,8
$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	0,74	0,74	0,44	0,64

Die Aktivierungsenergien, berechnet für das  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ -System, sind erwartungsgemäß größer als für das  $(\text{EG})_4\text{DME}$ -System, wobei sich der Anstieg in der Aktivierungsenergie hinsichtlich der Fluidität nicht so stark bemerkbar macht, wie für die Diffusion.

Für Lösungen von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_9\text{CN}_2$  bzw. für die reinen Lösungsmittel wurden generell höhere Aktivierungsenergien berechnet als für  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ , obwohl die Molmasse der beiden Lösungsmittel vergleichbar ist. Dieses Ergebnis ist insofern plausibel, als in Abs. 5.2.2 für das  $(\text{EG})_9\text{CN}_2$ -System vergleichsweise größere Lösungsmittel- und Ionenradien berechnet wurden. Es wird angenommen, daß die Nitrilendgruppen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eingehen können bzw. die Lösungsmittelmoleküle durch Wechselwirkung mit den Ladungsträgern verbrückt werden.

Entsprechend sind die von Johansson et al.<sup>25</sup> angegebenen Aktivierungsenergien für das System  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3\text{PEG}(400)_{10}$  zu verstehen:  $E_A(\text{LM}) = 41,5 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Anion}) = 54,0 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Kation}) = 35,7 \text{ kJ/mol}$ . Die im Vergleich zum  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ -System (Tabelle 5-5) höheren Werte für die Anionen- und Lösungsmitteldiffusion lassen sich mit einer Wechselwirkung der OH-Endgruppen des PEG mit den Anionen des Salzes erklären. Der Wert für die Kationendiffusion ist relativ gut mit dem entsprechenden Wert für das  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ -System vergleichbar. Die Aktivierungsenergie für die Leitfähigkeit wurde nicht berechnet, da deren Temperaturabhängigkeit mehr in Richtung VTF-Verhalten tendierte<sup>25</sup>.

Die Abstufung in den Aktivierungsenergien für die Diffusionskoeffizienten  $E_A(\text{LM}) < E_A(\text{Anion}) < E_A(\text{Kation})$  (Tabelle 5-5) ist in Übereinstimmung mit der Abstufung der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{exp}}(\text{H}) > D_{\text{exp}}(\text{F}) > D_{\text{exp}}(\text{Li})$  (Abs. 5.2) bzw. der Stokesschen Radien (Abs. 5.2.2), und wird auch von Clericuzio et al.<sup>24</sup> für eine Lösung von  $0,45 \text{ mol/kg LiBF}_4$  in  $(\text{EG})_4\text{DME}$  angegeben:  $E_A(\text{LM}) = 21,23 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Anion}) = 22,19 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_A(\text{Kation}) = 23,16 \text{ kJ/mol}$ . Die Werte stimmen relativ gut mit denen von Ward et al.<sup>23</sup> (Tabelle 5-5) überein.

### 5.3 Ladungstransport in Gelelektrolyten

#### 5.3.1 Dielektrische Eigenschaften von Poly(ethylenglykol)<sub>23</sub>dimethacrylat

Die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  als Maß für die Polarität des Lösungsmittels bzw. für dessen Fähigkeit, die Ladungsträger gegeneinander abzuschirmen, ist unterhalb der Glasübergangstemperatur mit  $\epsilon' \approx 4$  für alle untersuchten Systeme auf Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) vergleichbar (Abbildung 5-12). Wintersgill et al.<sup>26</sup> bestimmten einen Wert von 2,9 für reines PEO bei 5K.

Sowohl beim reinen Polymeren als auch bei den Gelen wurde in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>26,27</sup> ein sprunghafter Anstieg der Dielektrizitätskonstante bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur beobachtet (Abbildung 5-12), bedingt durch die steigende Flexibilität der Polymerketten. Dieser Prozeß setzt bei PC-haltigen Gelen bei tieferen Temperaturen ein, da der Glasübergang ( $T_g = -74$  °C, DSC<sup>33</sup>, Abs. 5.1.2) gegenüber Gelen mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher ( $T_g = -59$ °C, DSC) herabgesetzt ist.

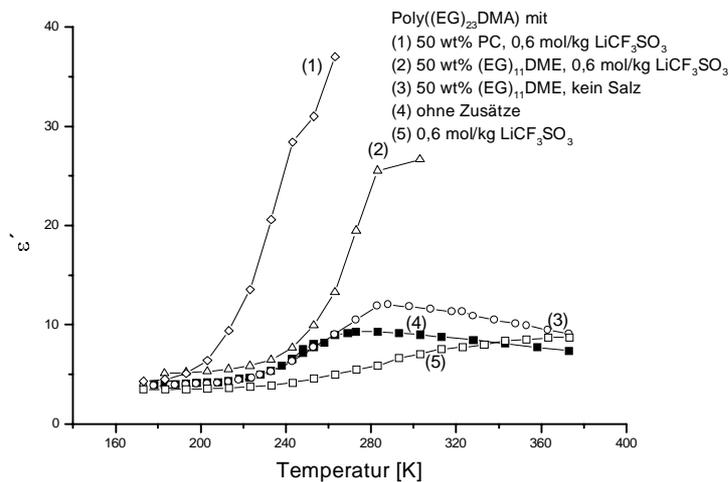
Nach Durchlaufen eines Maximums sinkt die Dielektrizitätskonstante mit weiterer Temperaturerhöhung in Übereinstimmung mit der Temperatur (Fontanella et al.<sup>26,27</sup>) wieder ab (Abbildung 5-12). Für die Gele mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> wird dieser Prozeß im verwendeten Frequenzbereich ( $10^2$ - $10^7$  Hz) nicht erfaßt, ist evtl. für das PC-haltige Gel auch fraglich. Die Abnahme der Dielektrizitätskonstante von Polyethern mit steigender Temperatur wird von Bernson et al.<sup>28</sup> mit Veränderungen in der PEO-Konformation erklärt. Bei Temperaturerhöhung wechselt ein Teil der *gauche*- in *trans*-Konformation, verbunden mit einer Streckung der Polymerkette, die damit die Fähigkeit verliert, Kationen effektiv gegen die Ladung der Anionen abzuschirmen.

In Gegenwart des Weichmachers wird die Polarität des Gesamtsystems heraufgesetzt, besonders deutlich in Gegenwart von PC, bedingt durch dessen höhere Dielektrizitätskonstante ( $\epsilon = 64,4$ ). Einen Überblick über die Dielektrizitätskonstanten der verwendeten Weichmacher gibt Tab. II im Anhang. Außer bei (EG)<sub>11</sub>DME und PC wurde der Einfluß der aufgeführten Lösungsmittel auf die Dielektrizitätskonstante des Gesamtsystems jedoch nicht näher untersucht.

Für Salz- und Weichmacher-freies Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) erreicht die Dielektrizitätskonstante im Maximum einen Wert von ca. 10. Auf Grund des hohen Ethylenoxid-Gehaltes (ca. 80 wt%) des Monomergrundbausteins sind Werte in dieser Größenordnung zu erwarten. Für PEO wird bei Temperaturen um 66°C eine Dielektrizitätskonstante von ca. 8 angegeben<sup>27</sup>, während die Dielektrizitätskonstante von PMMA bei ca. 3 liegt<sup>29</sup>. Das Lösen von Salzen in Polyethern hat in der Regel einen Anstieg der Dielektrizitätskonstante zur Folge<sup>26,27,30</sup>. Durch Lösen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) erhöht sich dessen Glasübergangstemperatur um 7 bis 15 K (Abs. 5.1.3.2), folglich ist der Anstieg der Dielektrizitätskonstante im Vergleich zu den anderen untersuchten Systemen erst bei höheren Temperaturen zu erwarten. Unter Berücksichtigung der in der Literatur diskutierten Erhöhung der Dielektrizitätskonstante bei Zugabe des Salzes sind die in diesem Fall ((5), Abbildung 5-12) beobachteten Werte relativ niedrig.

Auf Grund der Verschiebung des Onsets der Erhöhung der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit von der Glasübergangstemperatur (Abbildung 5-12) wird geschlußfolgert, daß die Polarität der untersuchten Systeme von ihrer Polymerbeweglichkeit abhängig ist. Darauf deuten auch Untersuchungen zur Polarität von Polymernetzwerken auf der Basis von Poly(siloxan)dimethacrylaten hin, deren Dielektrizitätskonstante durch Einbau polarer Monomere wie Cyanomethylmethacrylat (CyMA) bzw. Cyanoethylmethacrylat nicht erhöht werden kann, da mit dem Monomereinbau ein signifikanter Anstieg der Glasübergangstemperatur verbunden ist<sup>31</sup>.

Im Gegensatz dazu bleibt die Glasübergangstemperatur bei Gelen, hergestellt durch Copolymerisation von  $(EG)_{23}DMA$  mit Cyanomethylmethacrylat (CyMA), Cyclocarbonatpropylmethacrylat (CPMA) bzw. Acrylnitril (AN) relativ konstant<sup>32,33</sup>. Jedoch ist mit steigendem Comonomeranteil ein deutlicher Einbau von  $(EG)_{11}DME$  zu verzeichnen (Abs. 3.1). Für Gele auf der Basis von Poly( $(EG)_{23}DMA$ -co-AN (80 Mol%)), 50 wt%  $(EG)_{11}DME$ ,  $[EO]/[Li] = 25$  wurden leicht erhöhte Dielektrizitätskonstanten gemessen:  $\epsilon'_{0^\circ C} = 30$ ,  $\epsilon'_{25^\circ C} = 48$ , gegenüber  $\epsilon'_{0^\circ C} = 19$ ,  $\epsilon'_{25^\circ C} = 26$  für vergleichbare Gele, basierend auf Poly( $(EG)_{23}DMA$ ).

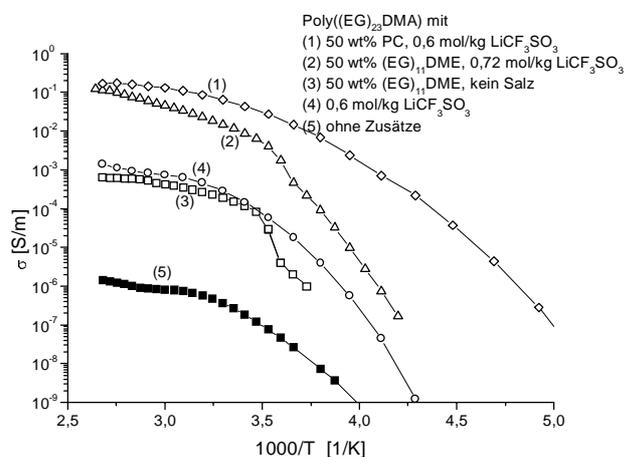


**Abbildung 5-12**

Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$  in Abhängigkeit von der Temperatur (Messfrequenz 1MHz) für Elektrolytsysteme auf der Basis von Poly( $(EG)_{23}DMA$ )

### 5.3.2 Die Leitfähigkeit von Gelelektrolyten

Der prinzipielle Einfluß von Weichmacher und Salz auf die Leitfähigkeit eines polymeren Elektrolyten ist am Beispiel von Poly( $(EG)_{23}DMA$ ) (Abbildung 5-13) verdeutlicht. Die Grundleitfähigkeit des Polymeren ist auf Grund des hohen Polyethergehaltes relativ hoch und liegt bei  $60^\circ C$  ungefähr bei  $10^{-6}$  S/m (Abbildung 5-13). Bei Zugabe von Salz bzw.  $(EG)_{11}DME$  wird eine Leitfähigkeitserhöhung um ca. drei Größenordnungen beobachtet. Die Leitfähigkeit des Gels mit PC als Weichmacher ist deutlich höher als die des Gels mit  $(EG)_{11}DME$ , was auf die höhere Dielektrizitätskonstante von PC und die niedrigere Glasübergangstemperatur des Gels zurückzuführen ist.



**Abbildung 5-13**

Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte auf Basis von Poly( $(EG)_{23}DMA$ )

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Gelelektrolyten läßt sich in der Regel durch die VTF-Gleichung beschreiben (Gleichung 5-9). Einschränkungen gibt es für alle Gele mit (EG)<sub>11</sub>DME, da dieser Weichmacher unterhalb 0°C kristallisiert (Abs. 3.3). Im Temperaturbereich zwischen 20 und 90°C wurde die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit daher generell nach Arrhenius gefittet, was mit guter Näherung ( $r > 0,995$ ) möglich ist (siehe Abs. 5.3.3.3).

Die Leitfähigkeit des PC-haltigen Gels (1), von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (4) und des reinen Polymeren (5) (Abbildung 5-13) in Abhängigkeit von der Temperatur wurde entsprechend der VTF-Gleichung gefittet:

$$\sigma(T) = A T^{-1/2} \exp \left[ -B / (R (T - T_0)) \right]$$

Gleichung 5-9

Dabei kann die Leitfähigkeit von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) im Temperaturbereich zwischen 228 und 308 K, die des salzhaltigen Polymeren zwischen 233 und 313 K und die des PC-haltigen Gels zwischen 193 und 323 K mit der VTF Gleichung beschrieben werden (Tabelle 5-3, Abbildung 5-14). Oberhalb dieses T-Bereiches ist die Arrheniusgleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit anzuwenden. Die ermittelten Werte (Tabelle 5-6) für T<sub>0</sub> (Temperatur, bei der das freie Volumen verschwindet<sup>34</sup>) liegen im erwarteten Bereich (Abs. 5.1.2.2 und 5.1.3.2). Das Verhältnis von T<sub>0</sub>/T<sub>g</sub> schwankt um den Wert 0,85. Nach theoretischen Überlegungen<sup>34</sup> wäre ein Wert von 0,75 zu erwarten.

In den Parameter A (Abs. 2.3.3) geht die Zahl der Ladungsträger des Systems ein. Entsprechend wurde der höchste Wert für das PC-haltige System gefunden. Dieser stimmt relativ gut mit den in der Literatur angegebenen Werten für polymere Elektrolyte mit Lithiumsalzen überein<sup>34</sup>. Parameter B ist eine Funktion des thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  des freien Volumens und des Verhältnisses zwischen dem für eine Ortsveränderung notwendigen Minimums an freiem Volumen V\* und dem molaren Volumens V<sub>0</sub> des Polymeren für T = T<sub>0</sub> (Abs. 2.3.3).

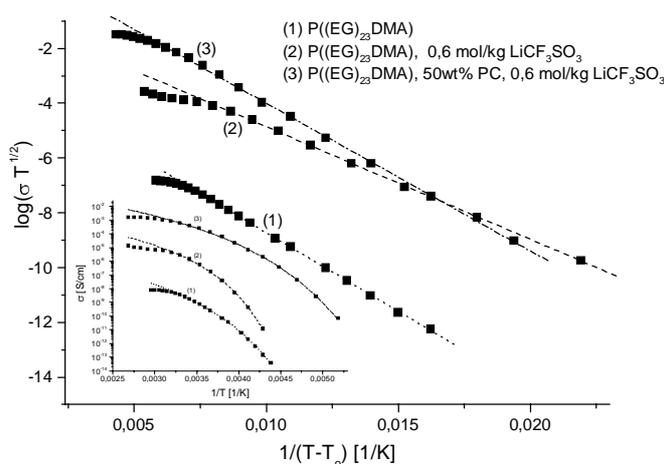


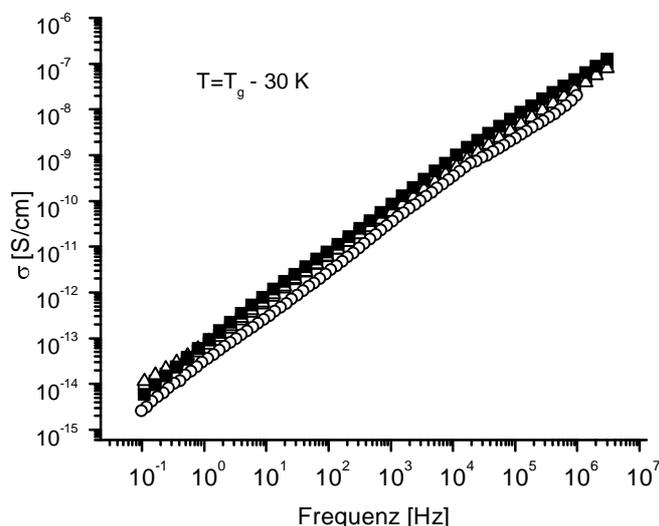
Abbildung 5-14

VTF-Plot der Leitfähigkeit von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA, des Polymeren mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und des Gels mit 50wt% PC und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, als Fenster eingeschoben Arrheniusplot, experimentelle Ergebnisse - Quadrate, Fit-Ergebnisse - Linien

**Tabelle 5-6**Ergebnisse der VTF-Fits für die Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Systeme in Abhängigkeit vom PC- und Salzgehalt

wt % PC	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	T-Bereich in K	log A	B [eV]	$T_0$ [K]	$T_g$ (DSC) [K]	$T_0/T_g$
-	-	228-308	-2,99	0,113	166	224	0,84
	0,6	233-313	-0,752	0,081	187	231	0,86
50	0,6	193-323	1,39	0,107	141	214	0,67

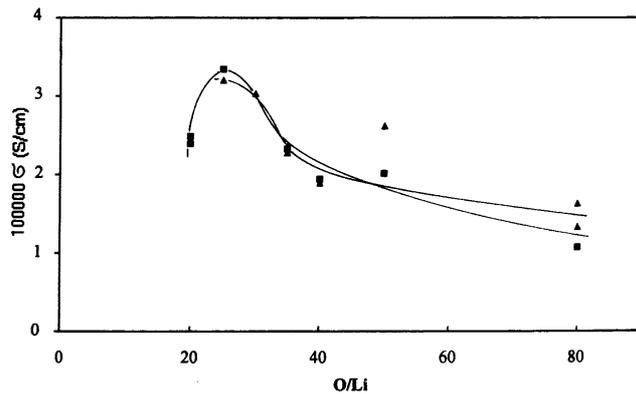
Die Abhängigkeit des Ladungstransportes von der Beweglichkeit des Systems, die einen Ladungstransport erst oberhalb der Glasübergangstemperatur gestattet, ist in der frequenzabhängigen Darstellung der Leitfähigkeit der in Abbildung 5-13 dargestellten Systeme (bis auf das Gel mit PC bei dem nur ungefähr bis zur  $T_g$  gemessen wurde) bei Temperaturen unterhalb des Glasüberganges verdeutlicht. In diesem Temperaturbereich wird die Leitfähigkeit der untersuchten Systeme im gesamten Frequenzbereich vergleichbar (Abbildung 5-15).

**Abbildung 5-15**

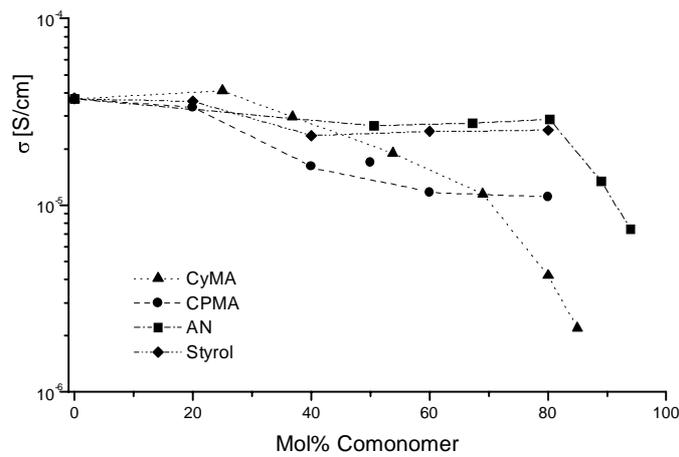
Frequenzabhängige Darstellung der Leitfähigkeit für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) rein (■), mit 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME (□), mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (○) und Gel mit 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> (Δ) für  $T = T_g - 30\text{K}$

Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration des Leitsalzes wurde insbesondere für Gele auf der Basis von (EG)<sub>23</sub>DMA und dessen Copolymeren mit AN untersucht. In der Regel wurde ein Maximum für die Leitfähigkeit bei einem [EO]/[Li] Verhältnis von ca. 25 gefunden<sup>35</sup>, wobei die Leitfähigkeit aber kaum mehr als verdoppelt wird (Abbildung 5-16). Dies ist in Übereinstimmung mit dem in Abs. 2.3.1 diskutierten Ergebnis von Torell et al., wonach die Leitfähigkeit hauptsächlich von der Beweglichkeit der Ladungsträger und weniger von deren Zahl abhängig sein sollte.

Aus Abbildung 5-16 ist weiterhin zu ersehen, daß die Unterschiede in der Leitfähigkeit bezüglich der Polarität der Matrix relativ gering sind. Auch durch Einbau von CyMA, CPMA oder Styrol in das Polymeretzwerk wurde kein signifikanter Leitfähigkeitsanstieg erreicht (Abbildung 5-17). Die Untersuchung der Ionenassoziation ergab, daß der Anteil der freien Anionen erst bei höheren Comonomergehalten deutlich anwächst<sup>36</sup> (Abs. 3.4), für die jedoch in der Regel ein deutlicher Einbau von Weichmachermolekülen in die Polymermatrix beobachtet wurde<sup>37</sup> (Abs. 3.1).

**Abbildung 5-16**

Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration an  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  für Gelelektrolyte auf der Basis von  $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$  (▲) und dessen Copolymer mit 80 Mol% AN (■), 50 wt%  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ ,  $25^\circ\text{C}$

**Abbildung 5-17**

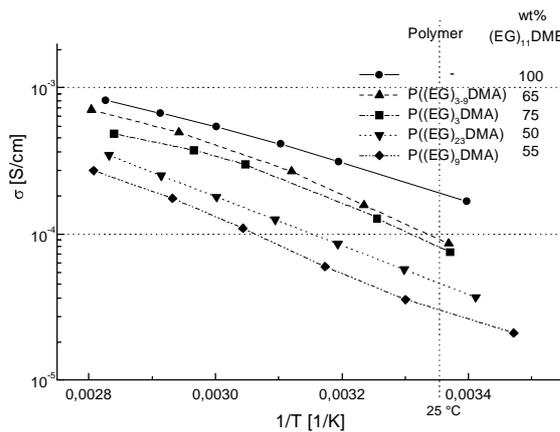
Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Comonomergehalt für Gelelektrolyte auf der Basis von Copolymeren des  $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$  mit AN (■), CyMA (▲) und CPMA (●) bzw. Styrol (◆), 50 wt%  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ ,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]=25$ ,  $25^\circ\text{C}$

Wie in Abs. 3.3 gezeigt, führt die Variation der EG-Spacer-Länge des Dimethacrylates zu Gelen mit deutlich differierenden thermischen Eigenschaften. Mit sinkender EG-Spacer-Länge steigen die Glasübergangstemperaturen der Homopolymere des  $(\text{EG})_n\text{DMA}$  mit  $n = 23, 9$  und  $3$  von  $-47^\circ\text{C}$  auf  $170^\circ\text{C}$  an. Gele auf Basis von  $\text{Poly}((\text{EG})_n\text{DMA})$  mit  $n=9$  und  $23$  zeigen nur einen Glasübergang und sind als homogen zu betrachten. Gele auf der Basis von  $(\text{EG})_3\text{DMA}$  bzw. des Copolymeren mit  $(\text{EG})_9\text{DMA}$  sind heterogen<sup>38</sup>. Die DMA-Plots weisen neben dem Glasübergang des Polymeren weitere Signale auf, die dem Glasübergang und Schmelzen des Weichmachers zuzuordnen sind. Die resultierenden Gele differieren weiterhin bezüglich ihrer mechanischen Stabilität, bezüglich der speicherbaren Weichmachermenge und natürlich auch hinsichtlich der Leitfähigkeit wie in Abbildung 5-18 gezeigt. Die höchsten Leitfähigkeiten wurden für heterogene Gele gemessen. Dies kann zum einen damit erklärt werden, daß diese Materialien deutlich höhere Weichmachermengen aufnehmen können. Raman-spektroskopische Untersuchungen deuten darüber hinaus darauf hin, wie in Abs. 3.4 erläutert, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit in diesen Gelen kaum durch Wechselwirkungen mit dem Polymeren beeinflusst ist. Die Leitfähigkeit sollte somit in erster Linie von der Beweglichkeit des verwendeten Weichmachers, dessen Konzentration und dem Grad der Ionenassoziation in diesen Gelen abhängen. Letzterer ist niedriger als im Fall von homogenen Gelen. Für diese wurde im Ergebnis Raman-spektroskopischer Untersuchungen geschlußfolgert (Abs. 3.4), daß ein bedeutender Teil der Ladungsträger am Polymeren koordiniert sein muß, mit entsprechend reduzierter Beweglichkeit. Für das System mit der niedrigeren Glasübergangstemperatur ( $\text{Poly}((\text{EG})_{23}\text{DMA})$ ) wird die höhere Leitfähigkeit gemessen (Abbildung 5-18).

Für heterogene Gele auf der Basis von Copolymeren des  $(\text{EG})_3\text{DMA}$  mit  $(\text{EG})_9\text{DMA}$  bzw. mit 20 Mol% CyMA wurde im Vergleich zu den Gelen des Homopolymeren ein leichter

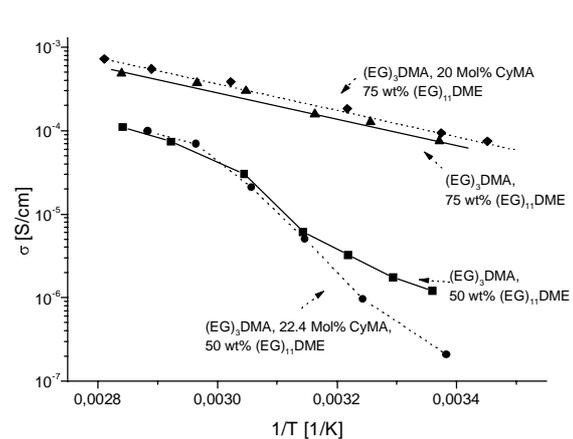
Leitfähigkeitsanstieg registriert (Abbildung 5-18). Als Ursache kommen im Fall der Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA)-Gele ein reduzierter Grad der Ionenassoziation mit steigendem Gehalt an polarem Comonomeren in Frage<sup>38</sup> (Abs. 3.4), weiterhin konnte gezeigt werden, daß die Netzwerkdicke bei Einbau des Comonomers in das Polymergerüst sinkt<sup>38</sup> (Abs. 3.2).

Heterogene Gelelektrolyte auf Basis von (EG)<sub>3</sub>DMA bzw. dessen Copolymeren mit 20 Mol% CyMA und 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME zeigen Arrheniusverhalten hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (Abbildung 5-19). Wird der Weichmachergehalt auf 50wt% reduziert, ergeben sich in der Arrheniusdarstellung Unstetigkeiten, die damit erklärt werden, daß bei Temperaturerhöhung das Polymergerüst sukzessive erweicht, wodurch eine Homogenisierung der Probe erfolgt.



**Abbildung 5-18**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 3, 9 und 23, 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>



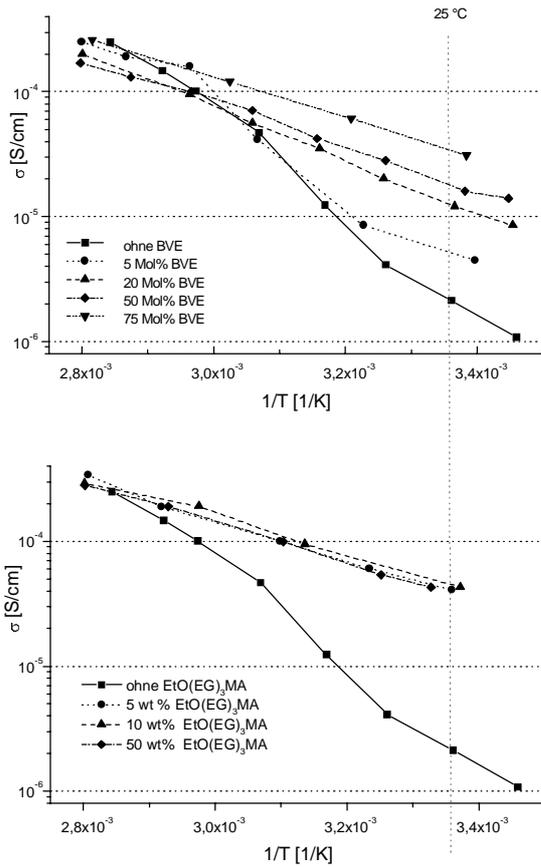
**Abbildung 5-19**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Gelelektrolyte auf der Basis von (EG)<sub>3</sub>DMA und dessen Copolymeren mit 20 Mol% CyMA mit unterschiedlichem Gehalt an (EG)<sub>11</sub>DME, 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

Gelelektrolyte auf Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) sind ebenfalls heterogen. Selbst bei hohen Weichmachergehalten wird in der Arrheniusdarstellung kein lineares Verhalten erhalten. Es wird geschlußfolgert, daß das Netzwerk zu eng ist, um einen optimalen Ladungstransport zu ermöglichen. Durch Terpolymerisation mit EtO(EG)<sub>3</sub>MA bzw. BVE kann das Netzwerk aufgeweitet werden<sup>32</sup> (Abs. 3.2). Bereits mit 5 wt% EtO(EG)<sub>3</sub>MA, aber mindestens 20 Mol% BVE, können Leitfähigkeiten, vergleichbar mit Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(EG)<sub>23</sub>DMA, erreicht werden, die im Arrhenius-Plot eine lineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur zeigen (Abbildung 5-20).

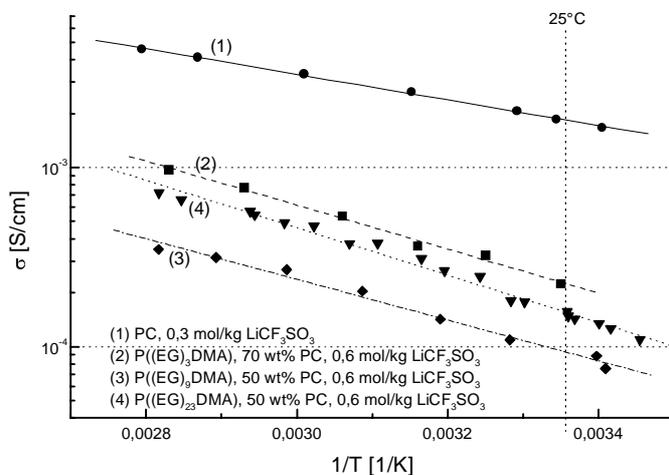
Die beiden Termonomere werden, wie in Abs. 3.1 beschrieben, in unterschiedlicher Weise in das Netzwerk eingebaut. BVE ersetzt den Dimethylether. Der Einbau von EtO(EG)<sub>3</sub>MA erfolgt statistisch. Die regelmäßige Anordnung von MAN und Divinyletherbausteinen im Polymeren wird gestört und die Netzwerkdicke offensichtlich effektiver herabgesetzt. Im Ergebnis ergeben sich bereits bei niedrigen Termonomergehalten höhere Leitfähigkeiten als bei Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-BVE).

Aus diesen Untersuchungen ist abzuleiten, daß der Ladungstransport in heterogenen Gelen über die flüssige Phase erfolgt. Ist zu wenig Weichmacher vorhanden, bzw. ist das Netzwerk zu eng, ist eine ungehinderte Beweglichkeit des Weichmachers im Netzwerk nicht möglich, und die Leitfähigkeit ist entsprechend gering.

**Abbildung 5-20**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Gelelektrolyten auf der Basis von Terpolymeren des MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE mit BVE bzw. EtO(EG)<sub>3</sub>MA in Abhängigkeit vom Termonomergehalt, 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und 0,5 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

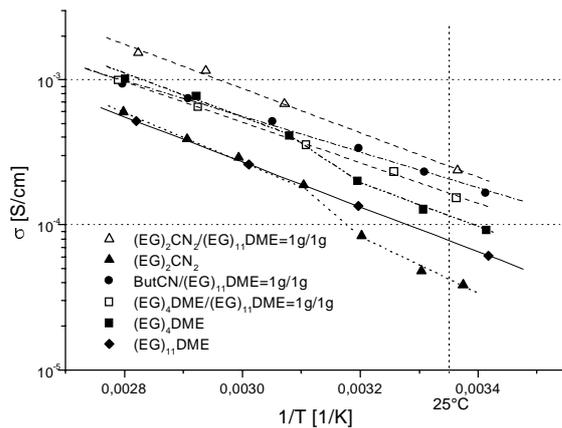
Eine Verbesserung der Leitfähigkeit sollte auch durch Wahl von Weichmachern mit niedrigerer Viskosität und höherer Polarität erreicht werden können. So zeigen Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) ( $n = 3, 9, 23$ ) mit PC deutlich höhere Leitfähigkeiten (Abbildung 5-21) als bei Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME (Abbildung 5-18), sind aber hinsichtlich der Abstufung der Leitfähigkeit bei Variation von  $n$  mit letzteren vergleichbar.

**Abbildung 5-21**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für PC-haltige Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit  $n=3, 9$  und  $23$ , 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

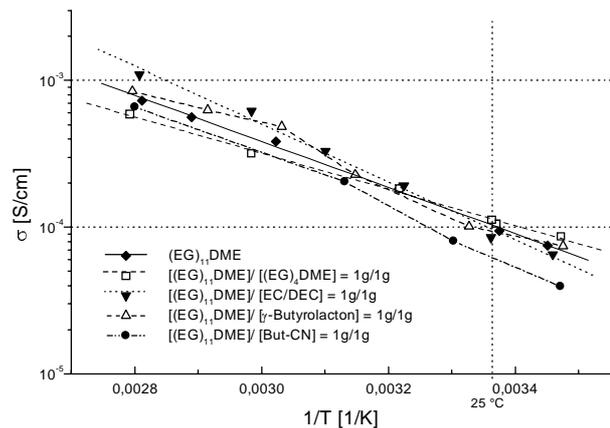
Niedrigviskose polare Weichmacher wurden insbesondere in Verbindung mit heterogenen Gelelektrolytsystemen getestet.

Da die Verwendung niedrigviskoser Weichmacher eine signifikante Reduzierung der mechanischen Eigenschaften der Gele zur Folge hat (Abs.3.3), wurden in der Regel Mischungen mit  $(EG)_{11}DME$  eingesetzt. Bei Gelelektrolyten auf der Basis von  $Poly((EG)_3DMA)$  werden mit Weichmachergemischen höhere Leitfähigkeiten erhalten als für  $(EG)_{11}DME$ -haltige Gele (Abbildung 5-22). Bei Copolymeren des  $(EG)_3DMA$  mit 20 Mol% CyMA wurde in keinem Fall ein signifikanter Leitfähigkeitsanstieg beobachtet (Abbildung 5-23).



**Abbildung 5-22**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Gelelektrolyte auf der Basis von  $Poly((EG)_3DMA)$  mit 70 wt% unterschiedlicher Weichmacher bzw. Weichmachergemische, 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$



**Abbildung 5-23**

Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für Gelelektrolyte auf der Basis von  $Poly((EG)_3DMA-co-CyMA (20 Mol\%))$  mit 75 wt% unterschiedlicher Weichmachersysteme, 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$

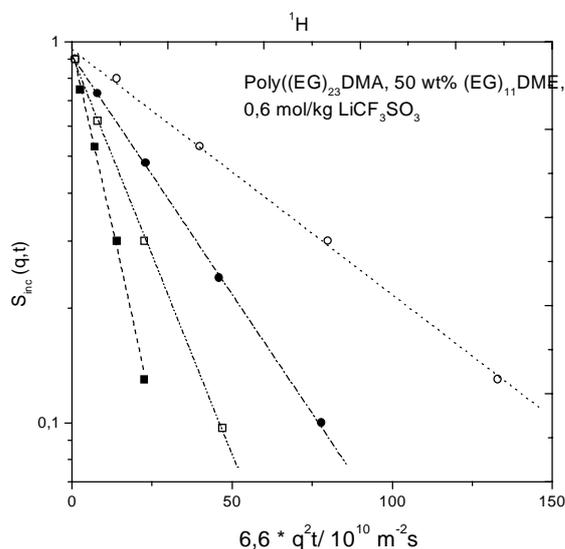
### 5.3.3 Die Selbstdiffusion von Weichmacher und Ladungsträgern

#### 5.3.3.1 Echodämpfungskurven in Abhängigkeit von der Struktur der Gelelektrolyte

In Zusammenarbeit mit Dr. G.Fleischer, Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Uni Leipzig wurde die Diffusion von Ladungsträgern und Weichmacher in den Gelelektrolyten mittels gepulster Feldgradienten-NMR (pfg-NMR) untersucht. Dabei wurden die Diffusionskoeffizienten aus den Echodämpfungskurven der  $^{19}\text{F}$ -,  $^7\text{Li}$ - und  $^1\text{H}$ -PFG-NMR-Messungen ermittelt (Abs.4.6). Während die Echodämpfungskurven für flüssige Elektrolyte generell mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden konnten, ergeben sich für die Gele charakteristische Unterschiede in Abhängigkeit von der Struktur der untersuchten Gele.

Für die Diffusion von Weichmacher und Ladungsträgern in Gelelektrolyten auf der Basis von  $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$  und dessen Copolymeren mit CyMA oder Styrol konnten die Echodämpfungskurven wie bei flüssigen Elektrolyten mit einer einfachen Exponentialfunktion berechnet werden (Abbildung 5-24), wie es auch in der Literatur nahezu ausnahmslos angegeben wird (Abs. 2.3.1, 2.4 und 4.7) <sup>23-25,40</sup>, d. h. für die untersuchten Elektrolyte kann die Diffusion von Weichmacher und Ladungsträgern durch jeweils einen Diffusionskoeffizienten beschrieben werden, wie in Abs. 2.4 diskutiert.

Bei Copolymeren des  $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$  mit AN und CPMA wurde für die Protonendiffusion und für die Lithiumdiffusion bei tieferen Temperaturen (20°C) häufig das in Abbildung 5-25 dargestellte Verhalten gefunden. Die Echodämpfungskurve ist biexponentiell und erlaubt die Bestimmung von zwei Diffusionskoeffizienten. Da vollständiger Umsatz durch Raman-spektroskopische Untersuchungen garantiert werden kann, wird geschlußfolgert, daß die untersuchten Gelelektrolyte nicht homogen sind. Es wird angenommen, daß sich auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der Monomeren Domänen mit differierender Polymerzusammensetzung im Gel bildeten.



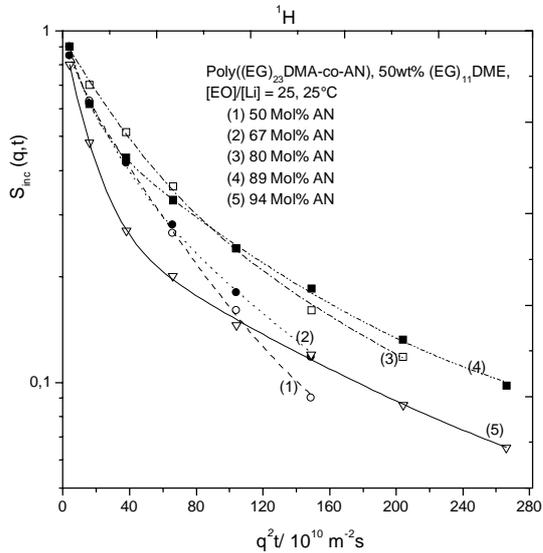
**Abbildung 5-24**

Charakteristische Echodämpfungskurven für die Diffusion von Ladungsträgern und Weichmacher homogener Gelelektrolyte auf der Basis von  $\text{Poly}((\text{EG})_{23}\text{DMA})$  und den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten

$$\Psi = \exp(-q^2 D t)$$

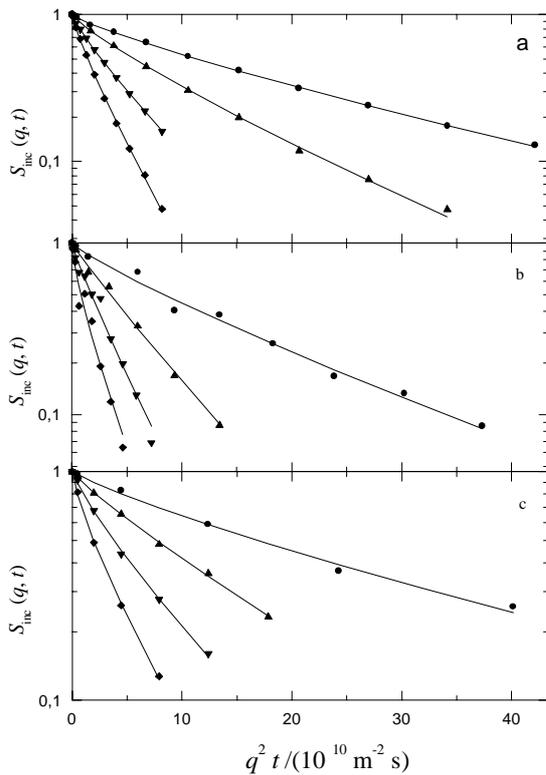
Die Echodämpfungskurven für Gele auf der Basis von Copolymeren des MAN und  $(\text{EG})_4\text{DVE}$  und deren Terpolymeren mit BVE bzw.  $\text{EtO}(\text{EG})_3\text{MA}$  sind ebenfalls nicht linear (Abbildung 5-26), sowohl für die Ladungsträger als auch für die Weichmacherdiffusion. Die Echodämpfungskurven wurden in diesem Fall mit der Kohlrausch-Williams-Watt Funktion beschrieben, die einen Verteilungsparameter  $\beta$  enthält<sup>39</sup>. Für die betreffenden Gele liegt  $\beta$  im Bereich zwischen 0,75 und 1. Dieses Verhalten wird in Zusammenhang mit der Heterogenität der Materialien gesehen, die mittels

DMA- und PALS-Messungen nachgewiesen wurde (Abs.3.3 und 5.1.3.1). In diesem Fall sollte eine leichte Zeitabhängigkeit der Diffusion zu beobachten sein, was im Fall von Gelelektrolyten, basierend auf Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA), experimentell nachgewiesen werden konnte. Echodämpfungskurven von ebenfalls heterogenen Gelen auf der Basis von (EG)<sub>3</sub>DMA und dessen Copolymeren mit CyMA wurden dagegen in der Regel monoexponentiell gefittet.



**Abbildung 5-25**

Charakteristische Echodämpfungskurven für die Diffusion des Weichmachers in Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN), analoges Verhalten wird für die Diffusion der Kationen bei tiefen Temperaturen (25°C) beobachtet



**Abbildung 5-26**

Charakteristische Echodämpfungskurven für die Diffusion des Weichmachers a), der Anionen b), und der Kationen c) in heterogenen Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)

Die Auswertung der experimentellen Ergebnisse erfolgte mittels folgender Gleichung:

$$\Psi = \exp((-q^2 D t)^\beta)$$

$\beta$  kennzeichnet die Abweichung von der exponentiellen Echodämpfung.

### 5.3.3.2 Die Ladungsträgerbeweglichkeit in Beziehung zur Leitfähigkeit

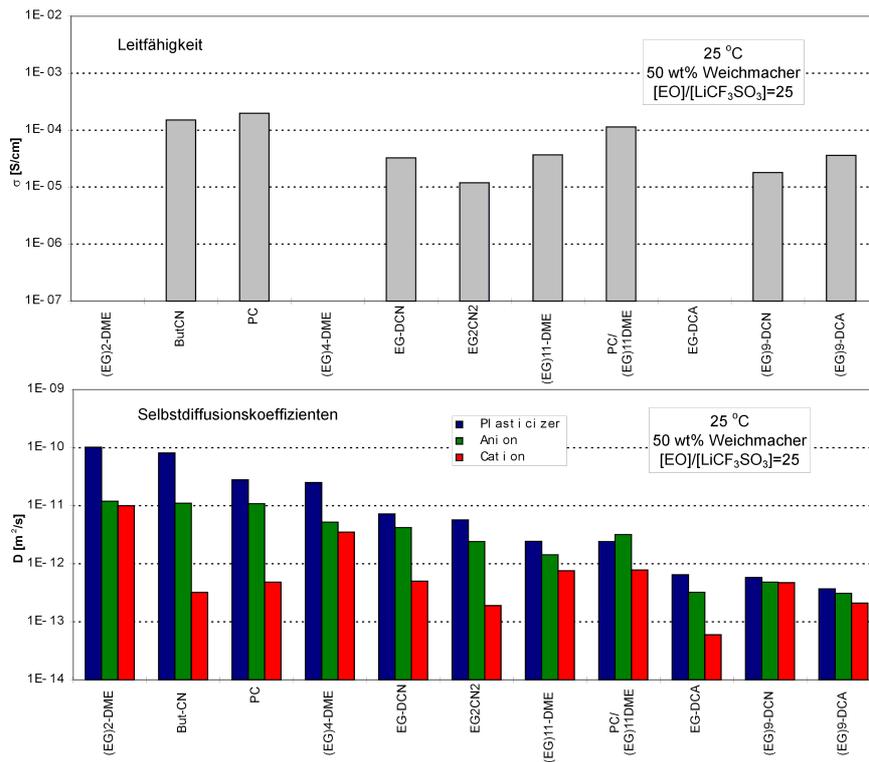
Im folgenden soll der Einfluß von Temperatur, Weichmachergehalt, Struktur und Typ des Polymeren auf die untersuchten Selbstdiffusionskoeffizienten in Korrelation zur Leitfähigkeit beschrieben werden. Wie in Abs. 2.3.1 und 2.4 erläutert, ist die Leitfähigkeit von der Ladungsträgerdiffusion abhängig, entsprechend der Nernst-Einstein Gleichung (Gleichung 2-13).

Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28 zeigen die Leitfähigkeit sowie die Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmachern für homogene und heterogene Gelelektrolytsysteme geordnet nach abnehmender Weichmacherdiffusion entsprechend Abbildung 5-11 für die flüssigen Elektrolyte. In Abbildung 5-29 werden Beispiele für Arrheniusplots der untersuchten Selbstdiffusionskoeffizienten und der Leitfähigkeit für die Gele im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten gegeben.

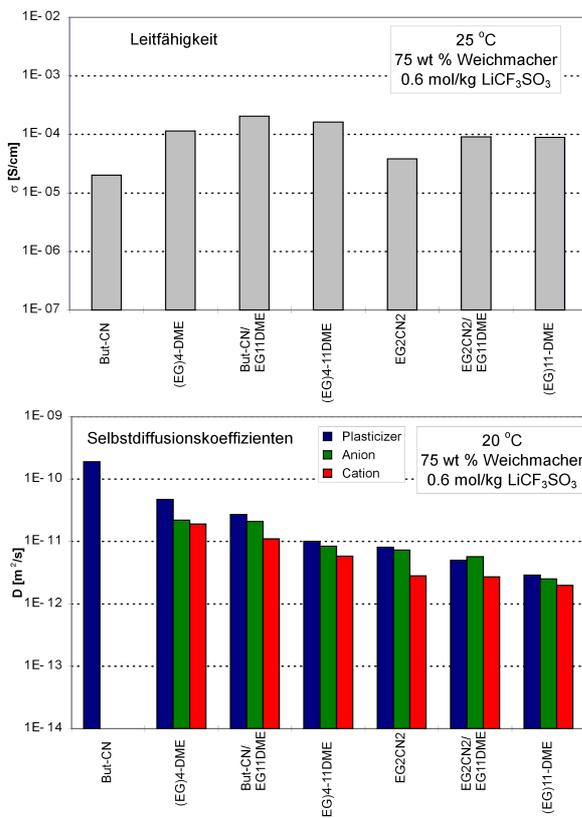
Die Diffusion des Weichmachers ist, wie in Abs. 5.2.1 gezeigt, von der Viskosität des Weichmachers abhängig, die mit steigender Molmasse des Oligoethylenglycols zunimmt. Endgruppenmodifizierte Ethylenglycole wie  $(EG)_nCN_2$  und insbesondere  $(EG)_nDCA$ , haben bedingt durch Dipol-Dipol Wechselwirkungen der Endgruppen, eine vergleichsweise hohe Viskosität. Vergleicht man die Reihenfolge der Diffusionskoeffizienten des Lösungsmittels  $D_{exp}(H)$  in den  $LiCF_3SO_3$ -Lösungen in Abbildung 5-11 mit denen der Gele in Abbildung 5-27 und Abbildung 5-28 ist zunächst festzustellen, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten für Ladungsträger und Weichmacher in Gelelektrolyten generell geringer sind als im flüssigen Elektrolyten. Der allgemeine Trend ist jedoch derselbe. Weder für die flüssigen Elektrolyte (Abbildung 5-11) noch für die Gelelektrolyte (Abbildung 5-27, Abbildung 5-28) spiegelt sich der Trend für die Selbstdiffusionskoeffizienten im Trend für die Leitfähigkeit wider. Ursache ist das unterschiedliche Solvationsvermögen der verwendeten Weichmacher für das Salz bzw. der unterschiedliche Grad an Ionenassoziation.

In Übereinstimmung mit der Literatur gilt:  $D_{exp}(H) > D_{exp}(F) > D_{exp}(Li)$ <sup>23-25,40</sup>, wobei Weichmacher- und Kationendiffusion um mehr als zwei Größenordnungen voneinander differieren können. Der im Vergleich zur Anionen- und Weichmacherdiffusion grundsätzlich geringere Wert für die Kationendiffusion kann mit der bevorzugten Solvataion der Kationen durch Weichmacher bzw. Polymer erklärt werden. Inwieweit die Diffusionskoeffizienten der Anionen und Kationen untereinander und von denen des Weichmachers differieren, hängt von der Fähigkeit des Polymeren ab, mit den Ladungsträgern zu wechselwirken. Große Unterschiede zwischen  $D_{exp}(H)$  sowie  $D_{exp}(F)$  und  $D_{exp}(Li)$  werden daher für homogene Gele auf Basis von Poly( $(EG)_{23}DMA$ ) beobachtet (Abbildung 5-27), wenn die Koordinationsfähigkeit des Weichmachers für Kationen geringer ist, als die des Polymeren, z.B. bei Gelen mit ButCN,  $(EG)CN_2$  oder PC (Abbildung 5-27, Abbildung 5-29c). In diesen Gelen wird der Ladungstransport hauptsächlich durch Migration von Anionen realisiert (siehe auch Abs.5.3.5). Diese Ergebnisse bestätigen NMR-Untersuchungen von Forsyth et al.<sup>41,42</sup> zur Beweglichkeit der Ladungsträger in Polyetherurethansystemen mit unterschiedlichen Weichmachern (Abs. 2.3.4).

Für heterogene Gele, in denen die Ladungsträger weitestgehend im flüssigen Elektrolyten solvatisiert und die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Polymer gering sind (Abs. 3.4), werden relativ geringe Unterschiede zwischen Anionen- und Kationendiffusion sowie der Weichmacherdiffusion registriert (Abbildung 5-28), vergleichbar zum Verhalten der Selbstdiffusionskoeffizienten im flüssigen Elektrolyten (Abbildung 5-11). Der Anteil der Kationen am Ladungstransport ist nur unwesentlich kleiner als der der Anionen. Im Ergebnis werden höhere Leitfähigkeiten beobachtet.



**Abbildung 5-27**  
Selbstdiffusionskoeffizienten für Ladungsträger und Weichmacher sowie die Leitfähigkeit von Gelelektrolyten basierend auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 50 wt% verschiedener Weichmacher



**Abbildung 5-28**  
Selbstdiffusionskoeffizienten für Ladungsträger und Weichmacher sowie die Leitfähigkeit für Gelelektrolyte basierend auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 75 wt% verschiedener Weichmacher

Es wird geschlußfolgert, daß die Ladungsträgerbeweglichkeit sowohl in homogenen als auch in heterogenen Gelelektrolyten von der Beweglichkeit des Weichmachers abhängig ist. Die Beweglichkeit von Kationen, koordiniert am Polymeren, ist deutlich geringer, als bei Koordination an den Weichmacher.

Bei Gelelektrolyten, basierend auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit (EG)<sub>4</sub>DME oder (EG)<sub>2</sub>DME, die durch einen hohen Grad an Ionenassoziation gekennzeichnet sind (Abs. 3.4), wurden vergleichbare Anionen- und Kationendiffusionskoeffizienten und wesentlich höhere Werte für die Weichmacherdiffusion gefunden (Abbildung 5-27, Abbildung 5-29 b). Der höhere Wert für die Weichmacherdiffusion kann durch den Beitrag von unkoordiniertem Weichmacher zu  $D_{\text{exp}}(\text{H})$  erklärt werden<sup>23,24</sup> und die Vergleichbarkeit von Anionen- und Kationendiffusion durch den hohen Anteil an Ionenpaaren (Abs. 3.4), dementsprechend gering ist der Wert für die Leitfähigkeit. Da Kationen auch mit dem Polymeren koordinieren, ist der Unterschied zwischen Ladungsträger- und Weichmacherdiffusion für das Gel (Abbildung 5-27) höher als für den flüssigen Elektrolyten (Abbildung 5-11). Mit steigender Molmasse des (EG)<sub>n</sub>DME ist eine Zunahme der Beweglichkeit der Anionen gegenüber der der Kationen zu beobachten (Abbildung 5-29a), da die Ionenassoziation abnimmt (Abs. 3.4).

In einigen wenigen Fällen wurden etwas höhere Werte für die Anionendiffusion als für die Weichmacherdiffusion gemessen, z.B. in Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in (EG)<sub>9</sub>DCA (Abbildung 5-11) und z.T. in den Gelelektrolyten mit diesem Weichmacher auf Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) (Abbildung 5-29 d). Wie bereits diskutiert (Abs. 5.2.2), ist anzunehmen, daß die Diffusion des Weichmachers durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der Cyanessigester-Endgruppen behindert ist. Auch Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gele mit einem Lösungsmittelgemisch aus (EG)<sub>11</sub>DME und PC als Weichmacher weisen einen im Vergleich zur Weichmacherdiffusion hohen Wert für die Anionendiffusion auf (Abbildung 5-27). Möglicherweise werden, bedingt durch die hohe Dielektrizitätskonstante des PC, mehr Kationen durch Ethylenoxidgruppen von (EG)<sub>11</sub>DME und Polymer koordiniert, womit sowohl  $D_{\text{exp}}(\text{Li})$  als auch  $D_{\text{exp}}(\text{H})$  im Vergleich zu  $D_{\text{exp}}(\text{F})$  sinken sollten. Die Ionenassoziation in diesen Elektrolyten ist nachweislich geringer als in Abwesenheit von PC<sup>33</sup>. Hohe Werte für die Anionendiffusion wurden weiterhin in den Gelelektrolyten auf Basis der Terpolymere aus MAN, (EG)<sub>4</sub>DVE und EtO(EG)<sub>3</sub>MA gemessen (Abbildung 5-31), für die Wechselwirkungen zwischen Ladungsträgern und Polymer auf Grund von Ergebnissen IR-spektroskopischer Untersuchungen<sup>32</sup> und Raman-spektroskopischer Messungen anzunehmen sind (Abs. 3.4). In diesen Gelen (Abbildung 5-29 f) ist die Differenz der Diffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmacher des Gels zu denen des flüssigen Elektrolyten ungewöhnlich gering.

Für heterogene Gelelektrolyte mit niedrigem Weichmachergehalt wurde häufig beobachtet, daß sowohl Anionen- als auch Kationendiffusion schneller als die Weichmacherdiffusion verlaufen. In diese Gelen ist der Ladungstransport an die flüssige Phase gebunden, wobei davon ausgegangen werden kann, daß die die Flüssigkeit enthaltenden Poren auf Grund des geringen Weichmachergehaltes oder der hohen Netzwerkdicke nicht kontaktieren (siehe auch Abs. 5.3.3.4).

### 5.3.3.3 Die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion und der Leitfähigkeit

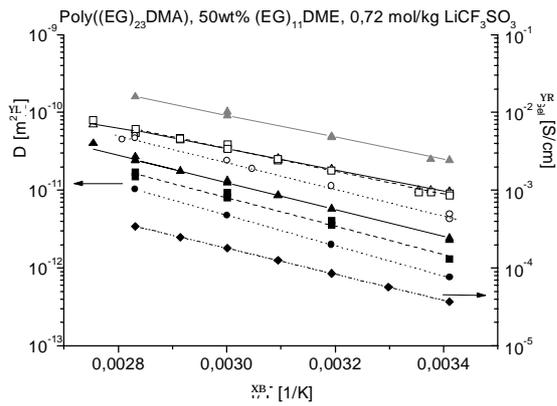
Die Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit der Gele (Anhang, Tab.III) liegen im Bereich zwischen 23 und 40 kJ/mol. Die Werte sind generell höher als die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit einer Lösung von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  ( $E_A = 23,9$  kJ/mol) und in der Regel für heterogene Gele niedriger als für homogene Gele. Was wiederum darauf hindeutet, daß in letzteren die Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymergerüst größer sind, wie es auch durch Raman-spektroskopische Untersuchungen festgestellt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion konnte für die untersuchten Systeme in der Regel ebenfalls mit der Arrheniusgleichung beschrieben werden (Abbildung 5-29 a) bis e)). Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Diffusion liegen im Bereich von ca. 23 - 45 kJ/mol und stimmen, wie erwartet, größenordnungsmäßig mit denen der Leitfähigkeit überein (Anhang, Tab. III). Entsprechend der Abstufung der Diffusionskoeffizienten gilt  $E_A(D_{\text{exp}}(\text{Li})) > E_A(D_{\text{exp}}(\text{F})) > E_A(D_{\text{exp}}(\text{H}))$ .

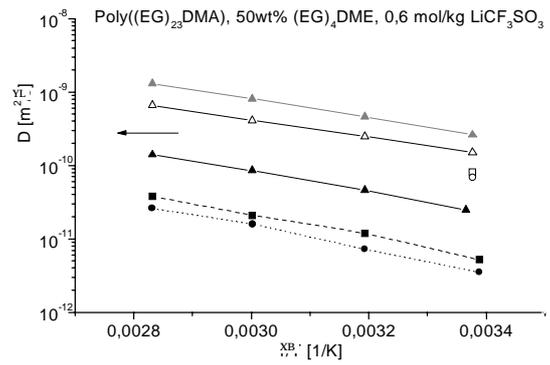
Problematisch wird die Verwendung der Arrheniusgleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von Leitfähigkeit und Diffusion bei Gelen auf der Basis von  $\text{P}((\text{EG})_{23}\text{DMA})$  mit PC oder  $(\text{EG})_n\text{DCA}$  ( $n=2$  und  $9$ ) als Weichmacher. Diese Elektrolyte sind vollständig amorph<sup>33</sup> (Abbildung 5-29 c und d)).

Abbildung 5-30 vergleicht die Diffusionskoeffizienten von Anionen, Kationen und Weichmacher für Gele auf der Basis von  $\text{Poly}((\text{EG})_n\text{DMA})$  mit  $n=3$  und  $23$  sowie  $\text{Poly}((\text{EG})_3\text{DMA-co-}(\text{EG})_9\text{DMA})$ . Deutliche Unterschiede zwischen diesen Gelen sind hinsichtlich der Kationendiffusion zu verzeichnen. Danach dürfte die höhere Beweglichkeit der Kationen in heterogenen Elektrolyten eine nicht unwesentliche Ursache für deren höhere Leitfähigkeit sein.

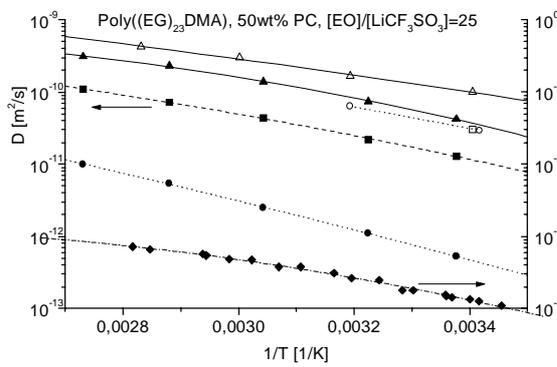
Bei heterogenen Gelen wurde wiederholt beobachtet, daß die Leitfähigkeit nicht entsprechend der Arrheniusgleichung von der Temperatur abhängig ist (Abs. 5.3.2), insbesondere bei niedrigen Weichmachergehalten und generell bei Gelen auf der Basis von  $\text{Poly}(\text{MAN-alt-}(\text{EG})_4\text{DVE})$  (Abbildung 5-19 und Abbildung 5-20). Dagegen konnte die Selbstdiffusion von Ladungsträgern und Weichmacher in jedem Fall nach Arrhenius beschrieben werden (Tab. III im Anhang).



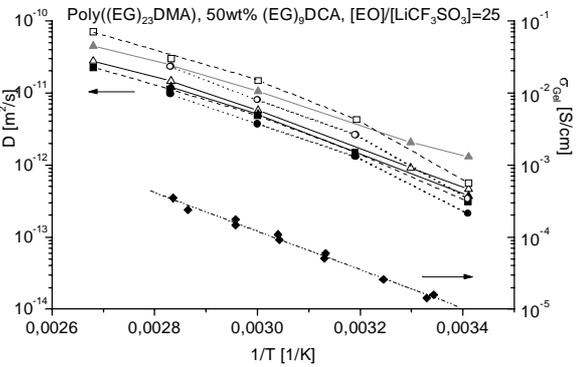
a)



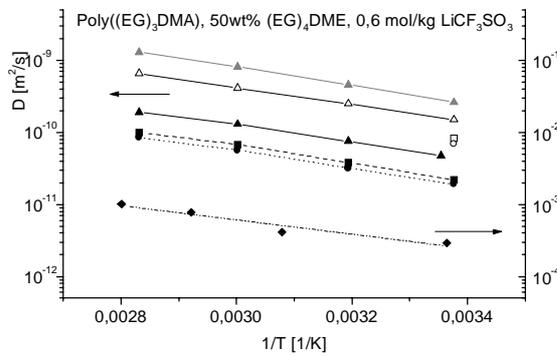
b)



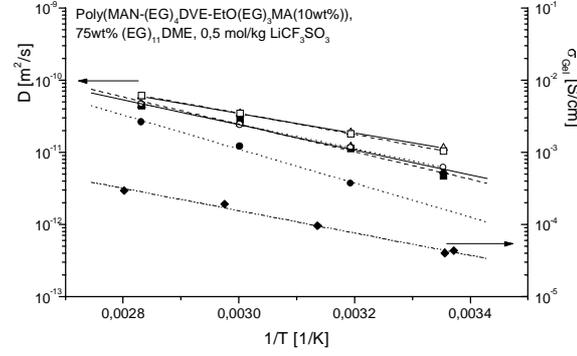
c)



d)



e)

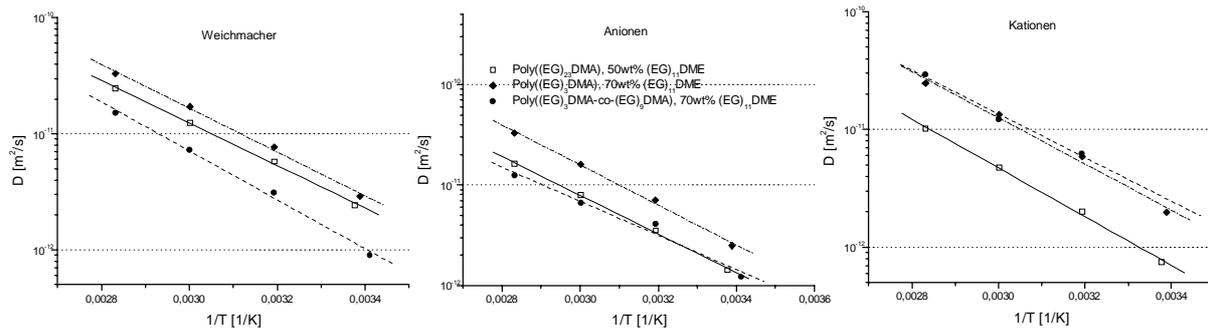


f)

**Abbildung 5-29**

(a-f)

Leitfähigkeit (◆) und Selbstdiffusionskoeffizienten für Weichmacher (Δ), Anionen (□) und Kationen (○) für verschiedene Gelelektrolyte (geschlossene Symbole) und die entsprechenden flüssigen Elektrolyte (offene Symbole) bzw. das reine Lösungsmittel ▲

**Abbildung 5-30**

Selbstdiffusionskoeffizienten für Weichmacher (a), Anionen (b) und Kationen (c) für verschiedene Gele auf Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA), 25°C, 0,6 mol/kg

### 5.3.3.4 Der Einfluß des Weichmachergehaltes auf die Selbstdiffusion

Die Erhöhung des Weichmachergehaltes führt analog zur Leitfähigkeit zu einem Anstieg der Diffusionskoeffizienten, wobei der erreichbare Weichmachergehalt durch den Typ des Polymeren und die Art des Weichmachers begrenzt ist. In Abhängigkeit von der Struktur der untersuchten Gele sind charakteristische Unterschiede zu verzeichnen:

Bei homogenen Gelen z.B. auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-CyMA (20 Mol%)) ist die Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerelbstdiffusion entsprechend der Nernst-Einstein Gleichung im untersuchten Konzentrationsbereich gegeben ( $1 < H_R < 2,5$ ) ( $H_R$ , siehe Abs. 2.4 und Abs. 5.3.4), d. h. bei Erhöhung des Weichmachergehaltes steigen sowohl Leitfähigkeit als auch Selbstdiffusionskoeffizienten in ähnlicher Weise an (Abbildung 5-31 a).

Bei heterogenen Gelen auf der Basis von (EG)<sub>3</sub>DMA (Abbildung 5-31 c) und dem Copolymeren mit CyMA (Abbildung 5-31 b) ist diese Beziehung nur im Bereich höherer Weichmachergehalte  $> 60$  wt% gültig.

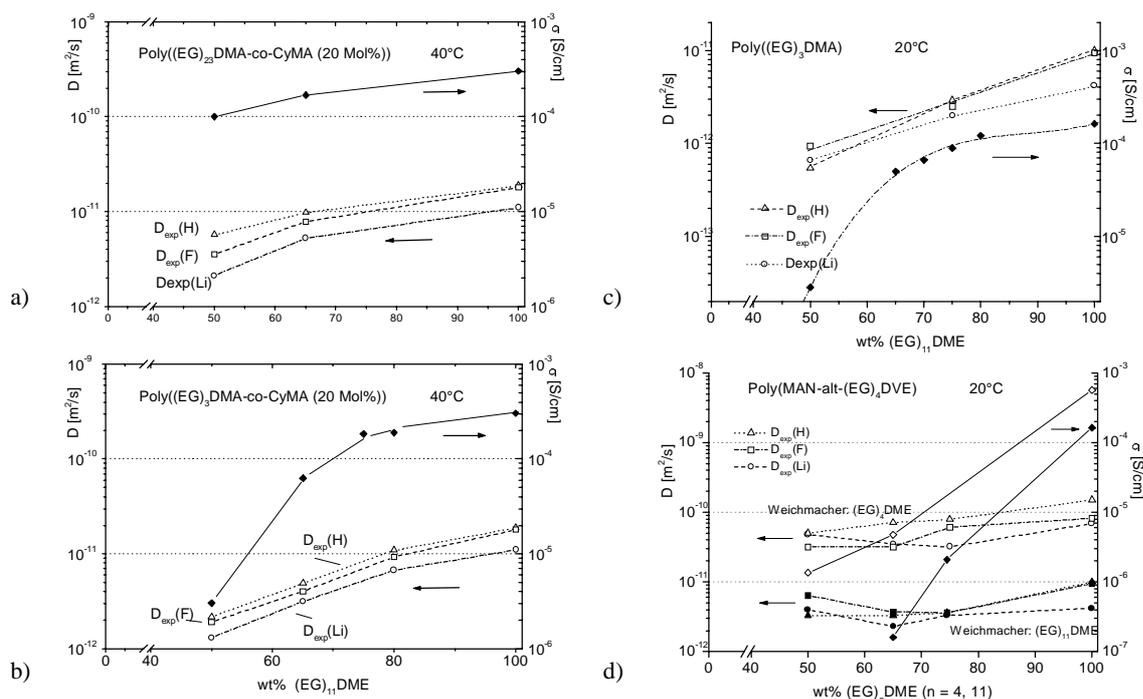
Für heterogene Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) wurde generell keine Korrelation zwischen Ladungsträgerdiffusion und Leitfähigkeit entsprechend der Nernst-Einstein Gleichung gefunden ( $H_R \gg 10$ ). Mit steigendem Weichmachergehalt sind ein kontinuierlicher Anstieg der Leitfähigkeit aber nur geringe Änderungen für die Selbstdiffusionskoeffizienten zu beobachten (Abbildung 5-31 d). Neben (EG)<sub>11</sub>DME wurde auch (EG)<sub>4</sub>DME als Weichmacher für Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Gele verwendet in der Erwartung, daß auf Grund der niedrigeren Viskosität und der geringeren Dichte der Netzwerke (Abs. 3.2) günstigere Bedingungen für den Ladungstransport in diesen Gelen vorliegen sollten. Im Vergleich zu Gelen mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher werden bei Verwendung von (EG)<sub>4</sub>DME höhere Leitfähigkeiten und höhere Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen. Jedoch ist auch in diesem Fall eine Korrelation zwischen Ladungsträgerdiffusion und Leitfähigkeit, entsprechend der Nernst-Einstein-Gleichung, nicht gegeben (Abbildung 5-31 d).

In der Literatur wird nur in einem Fall auf analoge Beobachtungen hingewiesen. So deuten neuere Untersuchungen von Capaglia et al.<sup>43</sup> darauf hin, daß auch in heterogenen Gelelektrolyten auf der Basis von Copolymeren des PVdF mit HVP Ladungsträgerdiffusion und Leitfähigkeit nicht entsprechend der Nernst-Einstein Gleichung korreliert sind (Abs. 2.3.4 und 2.4).

Dieses Verhalten ist wahrscheinlich Ergebnis der Heterogenität der Gele. Während die Diffusionskoeffizienten mittels pfg-NMR auf einer Längenskala zwischen 100 nm und wenigen Mikrometern gemessen werden, ist die Leitfähigkeit eine makroskopische Größe. Es wird angenommen, daß die Längenskala der pfg-NMR mit der Größe der mit dem flüssigem Elektrolyten

gefüllten Poren im heterogenen Gelelektrolyten korreliert. In diesen Poren wird die Diffusion von Weichmacher und Ladungsträgern durch das Polymer kaum beeinflusst, folglich entsprechen die gemessenen Diffusionskoeffizienten den Werten des flüssigen Elektrolyten. Poren mit entsprechender Größenordnung sind in den AFM-Aufnahmen extrahierter Polymernetzwerke zu erkennen (Abb. 5-0). Damit erklärt sich auch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Diffusionskoeffizienten und Leitfähigkeit für diese Gele (Abs. 5.3.2). Wie bereits erwähnt, wurde bei heterogenen Gelen häufig in Verbindung mit niedrigen Weichmachergehalten eine ungewöhnlich hohe Beweglichkeit der Ladungsträger im Vergleich zu der des Weichmachers festgestellt (Abbildung 5-31 c und d). Untersuchungen des freien Volumens (Abs. 5.1.3.1) deuten darauf hin, daß die in den Poren eingeschlossene Flüssigkeit unter Druck steht. Eventuell sind unter diesen Bedingungen neben diffusiven Prozessen auch Hopping-Prozesse für die Ladungsträger möglich.

Auf Grund der Dichte des Netzwerkes kann das Polymer in heterogenen Gelelektrolyten eine physikalische Barriere für den Ladungstransport über größere Distanzen darstellen. Wie in Zusammenhang mit der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von Gelen auf der Basis von Co- und Terpolymeren des MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE geschlußfolgert wurde, zeigen heterogene Elektrolyte nur dann eine hohe Leitfähigkeit, wenn die Flüssigkeitsdomänen im Gel kontaktieren, was durch einen hohen Weichmachergehalt und durch eine entsprechend niedrige Netzwerkdicke erreicht werden kann.



**Abbildung 5-31**

Leitfähigkeit sowie Ladungsträger- und Weichmacherdiffusion für homogene (a) und verschiedene heterogene (b, c und d) Gelelektrolyte in Abhängigkeit vom Weichmachergehalt.

Ausgehend von vergleichenden Untersuchungen zur Leitfähigkeit und zur Selbstdiffusion, den thermischen Eigenschaften der Gele (Abs. 3.3) und von Raman-spektroskopischen Untersuchungen (Abs. 3.4) wird angenommen, daß der Weichmacher in den bisher als „homogen“ bezeichneten Gelen alle Bereiche der Netzwerkstruktur durchdringt (Abbildung 5-32), während das für die

„heterogenen“ Gele nur für die Bereiche niedrigerer Netzwerkdichte möglich sein sollte (Abbildung 5-33).



**Abbildung 5-32**

Schema für Struktur eines homogenen Gels

Der Weichmacher durchdringt alle Bereiche des Polymernetzwerkes, daher können die Ladungsträger mit dem Polymeren wechselwirken



**Abbildung 5-33**

Schema für Struktur eines heterogenen Gels

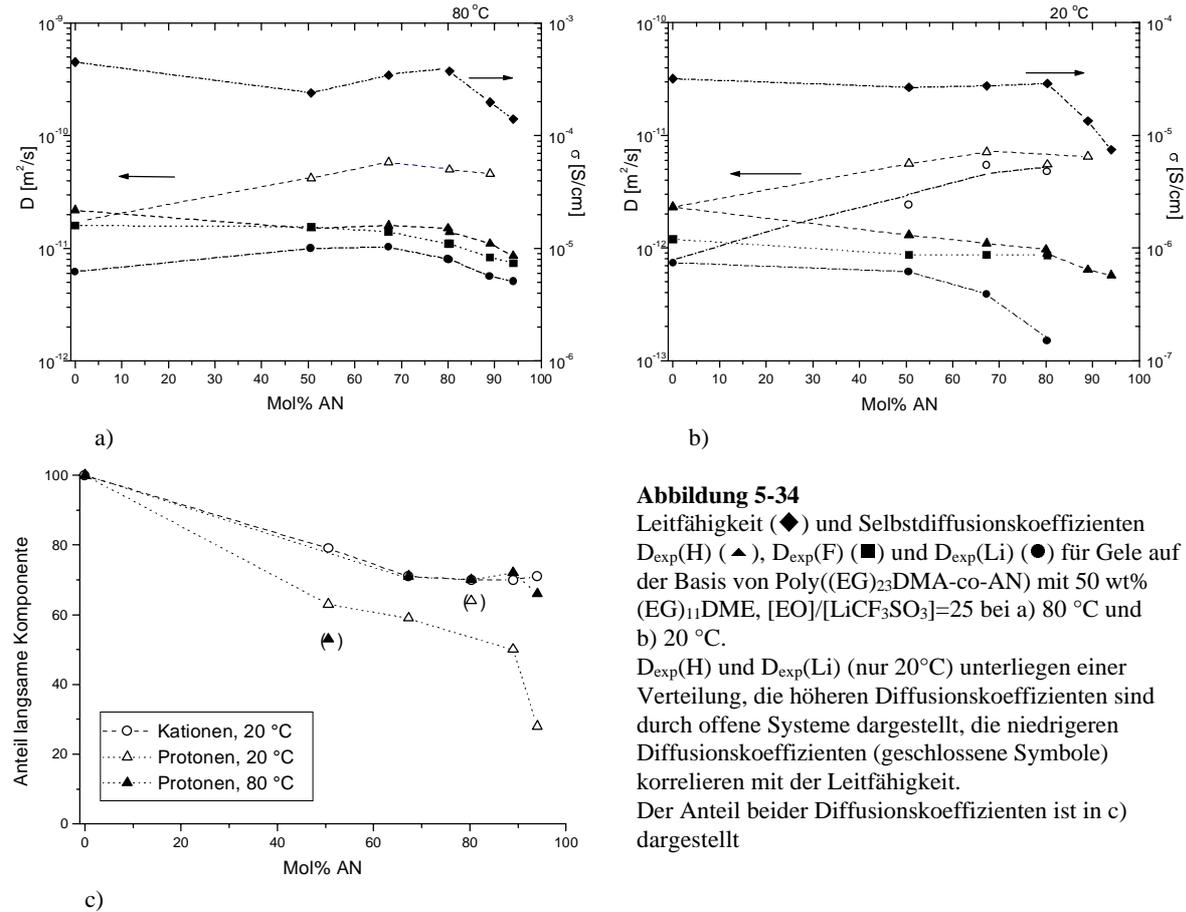
Die Ladungsträger sind im wesentlichen durch den Weichmacher solvatisiert. Dieser durchdringt die Mikrogele nicht.

### 5.3.3.5 Der Einfluß des Comonerghaltes auf die Selbstdiffusion

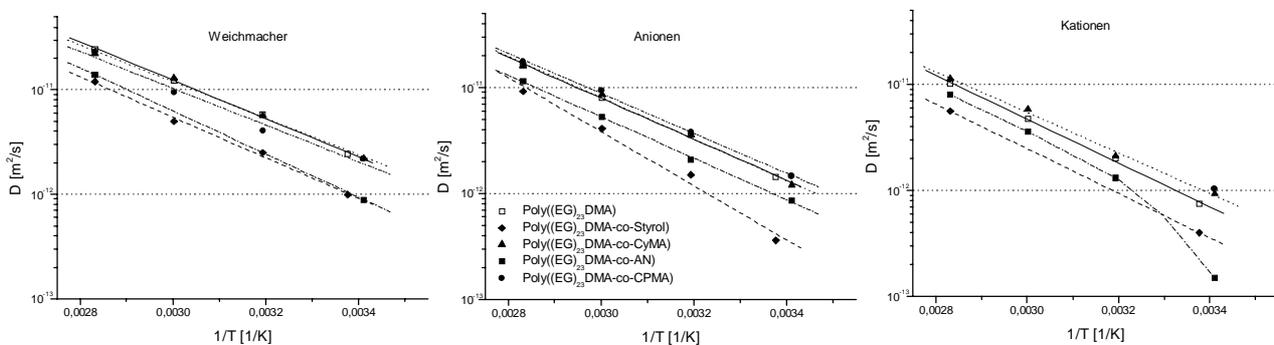
Auch die Ergebnisse der Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten für Gele auf der Basis von Copolymeren des  $(EG)_{23}DMA$  mit AN bzw. CPMA mit  $(EG)_{11}DME$  als Weichmacher sind, verglichen mit der Literatur, ungewöhnlich. Wie im Fall von Poly( $(EG)_{23}DMA$ -co-AN)-Gelen Abbildung 5-34 dargestellt, wurden zwei Diffusionskoeffizienten für die Protonendiffusion gemessen (siehe auch Abs. 5.3.3.1). Der niedrigere Diffusionskoeffizient korreliert mit der Ladungsträgerdiffusion. Daneben ist für diese Gele bei Temperaturen um  $20^{\circ}C$  auch eine Verteilung der Diffusionskoeffizienten für die Lithiumionen feststellbar. Dieses Verhalten steht in Zusammenhang mit der Kristallisation des  $(EG)_{11}DME$ , die in den Gelen der Copolymere im Vergleich zum Poly( $(EG)_{23}DMA$ )-Gel bei etwas höheren Temperaturen einsetzt<sup>33</sup>. Der Anteil der langsam diffundierenden Komponente der Protonendiffusion, die in Zusammenhang zur Ladungsträgerdiffusion steht, ist bei Temperaturen um  $20^{\circ}C$  wesentlich geringer als bei Temperaturen um  $80^{\circ}C$  (Abbildung 5-34). Insgesamt diffundieren nicht mehr als 30% des Weichmachers ( $80^{\circ}C$ ) unabhängig von der Ladungsträgerdiffusion.

Wie bei der Diskussion der Spin-Echo-Kurven (Abs. 5.3.3.1) erwähnt, wird angenommen, daß diese Gele nicht homogen sind, da sich auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der Monomere Domänen differierender Monomierzusammensetzung im Netzwerk bilden. Für Gele auf der Basis von Copolymeren des  $(EG)_{23}DMA$  mit CyMA wurde dieses Verhalten nicht beobachtet.

Prinzipiell wird analog zur Leitfähigkeit keine signifikante Veränderung der gemessenen Diffusionskoeffizienten mit dem Gehalt an AN im Gel registriert, allerdings steigt der Anteil der Kationen am Ladungstransport.

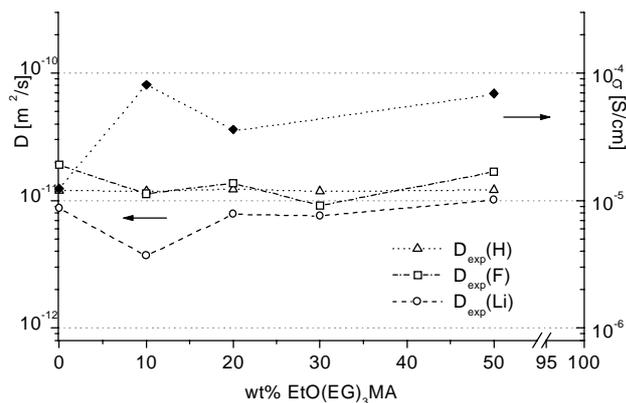


In Abbildung 5-35 sind die Selbstdiffusionskoeffizienten des Weichmachers und der Ladungsträger verglichen für Copolymere des (EG)<sub>23</sub>DMA mit 80 Mol% AN bzw. 20 Mol% CyMA oder 20 Mol% CPMA oder 80 Mol% Styrol, d.h. für Comonomerzusammensetzungen, für die die Leitfähigkeit ein Maximum zeigt, dargestellt. Im Vergleich zu den Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gelen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten des Weichmachers erwartungsgemäß gleich oder niedriger, entsprechend den geringen Veränderungen, die bei Einbau eines Comonomeren in Bezug auf die Leitfähigkeit beobachtet wurden (Abbildung 5-15). Bei Einbau von CyMA bzw. CPMA sind die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger gegenüber denen des Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gels leicht erhöht.



**Abbildung 5-35**  
 Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmacher für Gele auf der Basis von Copolymeren des (EG)<sub>23</sub>DMA mit 80 Mol% AN bzw. 20 Mol% CyMA, oder 20 Mol% CPMA oder auch 80 Mol% Styrol, 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, [EO]/[LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]=25

Wie bereits diskutiert, ist die Netzwerkdicke von Gelen auf Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) zu hoch, um einen optimalen Ladungstransport zu ermöglichen (Abbildung 5-31 d). Durch Terpolymerisation mit EtO(EG)<sub>3</sub>MA oder BVE kann das Netzwerk aufgeweitet werden (Abs. 3.3). Bereits geringe Mengen an Termonomer führen zu signifikanten Veränderungen in der Netzwerkdicke. Die Leitfähigkeit steigt deutlich an (Abbildung 5-20). Die Veränderungen der Selbstdiffusionskoeffizienten bei Einbau von EtO(EG)<sub>3</sub>MA sind gering (Abbildung 5-36). Allerdings ist in diesem Fall eine Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion gegeben,  $1 < H_R < 10$ .



**Abbildung 5-36**

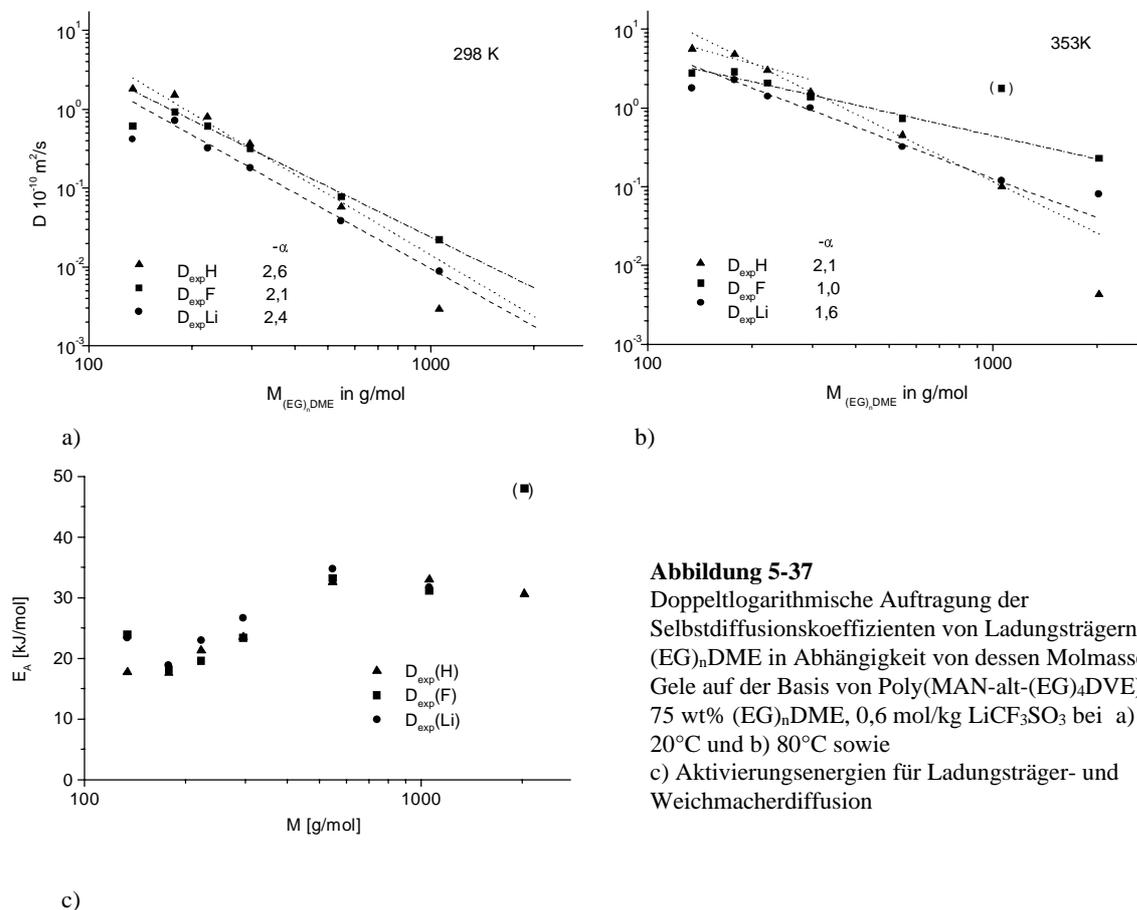
Leitfähigkeit (◆) und Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{exp}}(\text{H})$  (Δ),  $D_{\text{exp}}(\text{F})$  (□) und  $D_{\text{exp}}(\text{Li})$  (○) für Gele auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA) in Abhängigkeit vom Termonomer-gehalt mit 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, 0,5 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

### 5.3.3.6 Die Selbstdiffusion in Abhängigkeit von der Molmasse des Weichmachers

Bei heterogenen Gelen auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) wurde die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und Weichmacher von der Molmasse des verwendeten Weichmachers (EG)<sub>n</sub>DME, im Molmassenbereich  $134 \text{ g/mol} < M_{(\text{EG})_n\text{DME}} < 2000 \text{ g/mol}$  untersucht. Erwartet wurde, daß die (EG)<sub>n</sub>DME-Diffusion in diesem Molmassenbereich Rouse-Verhalten aufweist, wie es für polymere Elektrolyte auf PEO-Basis<sup>44</sup> und für reines PEO<sup>45</sup> in der Literatur beschrieben wird. In diesem Fall sollte gelten:  $D \sim M^{-\alpha}$  mit  $\alpha = 1$ . Tatsächlich wurde ein höherer Exponent  $\alpha > 2$  für alle untersuchten Diffusionsprozesse bei Raumtemperatur ermittelt (Abbildung 5-37). Die Beziehung  $D \sim M^{-2}$  wird für die Diffusion von Polymerketten in einem Netzwerk angegeben<sup>46</sup>. Somit wird der relativ hohe Wert für  $\alpha$  dahingehend interpretiert, daß die Diffusion von Ladungsträgern und Weichmacher in diesen Netzwerken eingeschränkt ist. Bei 80°C werden niedrigere Werte für  $\alpha$  erhalten.  $\alpha$  erreicht für die Anionendiffusion einen Wert von 1. Dies wird in Zusammenhang gesehen mit der Homogenisierung der Gele bei höheren Temperaturen, die in Verbindung mit der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit diskutiert wurde (Abs. 5.3.2).

Auf Grund der unterschiedlichen Molmassenabhängigkeit der Weichmacher- und Ladungsträgerdiffusion sind im Fall von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Gelen mit  $M_{(\text{EG})_n\text{DME}} > 1000 \text{ g/mol}$  die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger höher als die des Weichmachers (insbesondere bei Temperaturen um 80°C, Abbildung 5-37 a und b). Änderungen im Ladungstransport sind auch durch eine höhere Aktivierungsenergie für die untersuchten Diffusionsprozesse angezeigt, die ab  $M_{(\text{EG})_n\text{DME}} > 500 \text{ g/mol}$  deutlich ansteigt (Abbildung 5-37 c). Die Relation  $D_{\text{exp}}(\text{F}) > D_{\text{exp}}(\text{Li}) > D_{\text{exp}}(\text{H})$  im Bereich höherer Molmassen für den Dimethylether ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Beweglichkeit des Weichmachers auch durch Koordination

von Kationen im System stark eingeschränkt sein sollte, während die Beweglichkeit von Ionenpaaren nicht beeinflusst wird. Da Ionenpaare einen hohen Beitrag zu den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger leisten, sollte deren Beweglichkeit im Vergleich zu der des Weichmachers deutlich steigen.



**Abbildung 5-37**  
Doppeltlogarithmische Auftragung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Ladungsträgern und  $(\text{EG})_n\text{DME}$  in Abhängigkeit von dessen Molmasse für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt- $(\text{EG})_4\text{DVE}$ ), 75 wt%  $(\text{EG})_n\text{DME}$ , 0,6 mol/kg  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  bei a) 20°C und b) 80°C sowie c) Aktivierungsenergien für Ladungsträger- und Weichmacherdiffusion

Gele mit  $(\text{EG})_2\text{DME}$  als Weichmacher folgen dem allgemeinen Trend in Abbildung 5-37 nicht. Es wird angenommen, daß auf Grund des höheren Grades an Ionenassoziation in diesen Elektrolyten mehr Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren möglich sind, die insbesondere die Ladungsträgerdiffusion einschränken sollten. Für Wechselwirkungen der Ladungsträger mit Poly(MAN-alt- $(\text{EG})_4\text{DVE}$ ) in Gegenwart von  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  gibt es IR-spektroskopische Anhaltspunkte<sup>32</sup> (Abs. 3.4).

Die Abhängigkeit der untersuchten Diffusionsprozesse von der Molmasse des Lösungsmittels in homogenen Poly( $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$ )-Gelen und im korrespondierenden Lösungsmittel wurde leider nicht systematisch untersucht. An Hand der Diffusionsdaten für  $(\text{EG})_n\text{DME}$  mit  $n = 2, 4$  und 11 lassen sich jedoch die in Tabelle 5-7 zusammengefaßten  $\alpha$ -Werte abschätzen. Diese sind bei Raumtemperatur auch für den flüssigen Elektrolyten sämtlich  $> 2$ , was eventuell damit zusammenhängt, daß Teile des  $(\text{EG})_n\text{DME}$  bei dieser Temperatur offensichtlich schon kristallin vorliegen. Die Schmelztemperaturen wurden aus den DSC-Daten des Heizscans ermittelt. Der Schmelzprozeß des  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  setzt bei ca.  $-10^\circ\text{C}$  ein und endet bei ca.  $20^\circ\text{C}$ <sup>32</sup>. In den Gelen ist die Kristallisationsneigung des  $(\text{EG})_n\text{DME}$  eingeschränkt (Abs. 3.3). Das erklärt die in diesem Fall niedrigeren Werte für  $\alpha$ . Aber auch bei Temperaturen um  $80^\circ\text{C}$  liegt  $\alpha$  für die Weichmacherdiffusion

in den Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gelen bei 2,1, während für die Anionendiffusion ein Wert von 1 berechnet wird.

Bleibt als Schlußfolgerung, daß es sich bei der Diffusion des Weichmacher in Gelen, egal ob homogen oder heterogen, keinesfalls um Rouse-Diffusion handelt. Da die Ladungsträgerdiffusion, wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, von der Beweglichkeit des Weichmachers abhängig ist, kommen daher nur Weichmacher mit niedriger Molmasse in Frage, um hohe Leitfähigkeiten zu erreichen.

**Tabelle 5-7**

Exponent der Beziehung  $D \sim M^{-\alpha}$  für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 50 wt% (EG)<sub>n</sub>DME mit n = 2, 4 und 11, sowie LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten (Korrelationskoeffizient r > 0,998)

	T in °C	Exponent $\alpha$		
		$D_{\text{exp}}(\text{H})$	$D_{\text{exp}}(\text{F})$	$D_{\text{exp}}(\text{Li})$
(EG) <sub>n</sub> DME rein	20	2,7	-	-
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> -Lösung	20	3,1	2,5	2,9
Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)-Gel,	20	2,6	1,5	1,8
50 wt% (EG) <sub>n</sub> DME	80	2,1	1,0	1,2

### 5.3.4 Ursachen für Abweichungen von der Nernst-Einstein Gleichung

Ein in der Literatur in Zusammenhang mit Diffusionsuntersuchungen häufig diskutiertes Problem sind die Abweichungen von der Nernst-Einstein Gleichung, deren prinzipielle Ursachen in Abs. 2.4 dargelegt wurden. Sie bestehen im wesentlichen darin, daß in die Leitfähigkeit nur Beiträge geladener ionischer Spezies eingehen, während die mittels pfg-NMR gemessenen Diffusionskoeffizienten als Mittelwerte zu betrachten sind, die Beiträge sämtlicher ionischer Spezies, also auch von ungeladenen Ionenassoziaten enthalten.

Auf Grund der Fülle des zur Verfügung stehenden Datenmaterials und der Vielfalt unterschiedlicher Gelelektrolyte wurde versucht, die Ursache dieser Abweichungen genauer zu erklären.

Dazu werden die experimentell bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten für Anionen  $D_{exp}(F)$  und Kationen  $D_{exp}(Li)$  folgendermaßen definiert:

$$D_{exp}(Li) = (c_f/c_o) D_f(Li) + (c_b/c_o) D_b(Li) \quad \text{Gleichung 5-10}$$

$$D_{exp}(F) = (c_f/c_o) D_f(F) + (c_b/c_o) D_b(F) \quad \text{Gleichung 5-11}$$

Sie enthalten also jeweils Beiträge von „freien“ ionischen Species  $D_f$ , die auch einen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, sowie Beiträge von „gebundenen“ ionischen Spezies  $D_b$ , die keinen Anteil an der ionischen Leitfähigkeit haben.  $c_f/c_o$  und  $c_b/c_o$  sind die Anteile der „freien“ bzw. „gebundenen“ ionischen Spezies bezüglich des totalen Salzgehaltes  $c_o$ . Es gilt  $c_f + c_b = c_o$ .

Folglich sollten nur die Diffusionskoeffizienten der „freien“ Ionen  $D_f(F)$  und  $D_f(Li)$  in die Nernst-Einstein-Gleichung eingesetzt werden

$$\sigma = \frac{e^2 N_A}{kT} c_f (D_f(Li) + D_f(F)) \quad \text{Gleichung 5-12}$$

bzw. diese Beziehung mit den Gleichungen (3) und (4) in der folgenden Form geschrieben werden:

$$\sigma = e^2 N_A / kT \{ c_o (D_{exp}(Li) + D_{exp}(F)) - c_b (D_b(Li) + D_b(F)) \} \quad \text{Gleichung 5-13}$$

Für das Haven Ratio  $H_R$  folgt damit:

$$H_R = \frac{D_{exp}(Li) + D_{exp}(F)}{(D_{exp}(Li) + D_{exp}(F)) - \frac{c_b}{c_o} (D_b(Li) + D_b(F))} \quad \text{Gleichung 5-14}$$

Abweichungen von der Nernst-Einstein Gleichung sind somit Ergebnis (i) einer hohen Konzentration  $c_b$  gebundener ionischer Spezies im System oder (ii) Ergebnis eines hohen Wertes für den Diffusionskoeffizienten  $D_b$  (d.h. hohe Beweglichkeit) „gebundener“ ionischer Spezies.

$D_f = D_f(Li) + D_f(F)$  und  $D_b = D_b(Li) + D_b(F)$  können wie folgt berechnet werden:

$$D_f = \sigma_{exp} kT / e^2 N_A c_f$$

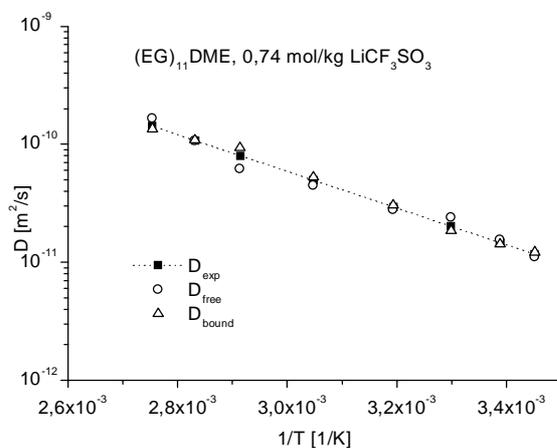
Gleichung 5-15

$$D_b = D_{exp} c_o / (c_o - c_f) - \sigma_{exp} kT / e^2 N_A c_f$$

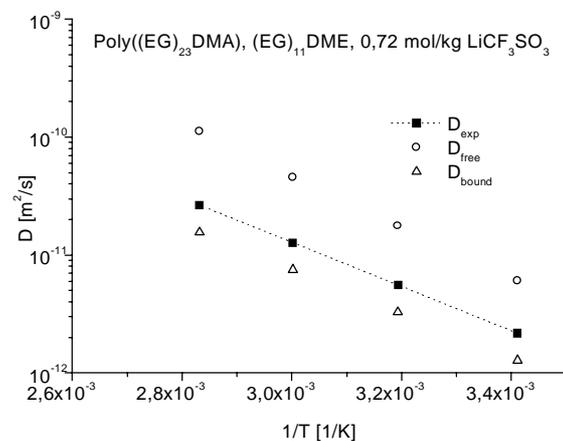
Gleichung 5-16

wobei die Konzentration freier Anionen Raman-spektroskopisch durch Analyse der  $\nu_{SO_3}$ -Schwingung des  $CF_3SO_3^-$ -Anions (Abs. 2.2.2 und 3.4) bestimmt wurde<sup>32,33,38,6</sup>. Abbildung 5-38 und Abbildung 5-39 zeigen  $D_f$  und  $D_b$  im Vergleich zum experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten  $D_{exp}$  für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher und ihren korrespondierenden flüssigen Elektrolyten. Raman-spektroskopisch wurden für den Gelelektrolyten 18% an freien Anionen<sup>33</sup> bestimmt und für die Lösung von  $LiCF_3SO_3$  in (EG)<sub>11</sub>DME 38 % (Ref. 36). Für den flüssigen Elektrolyten (Abbildung 5-38) gilt entsprechend  $D_f \approx D_b \approx D_{exp}$ . „Freie“ und „gebundene“ ionische Spezies stimmen in ihrer Beweglichkeit überein, folglich ist die Abweichung von der Nernst-Einstein Gleichung Ergebnis der Ionenassoziation im System, d.h. einer hohen Konzentration von  $c_b$ .

Für Gelelektrolyte wird in der Literatur häufig ein geringerer Wert für  $H_R$  angegeben als im Fall des korrespondierenden flüssigen Elektrolyten (Abs. 2.4) und daraus in der Regel abgeleitet, daß die Ionenassoziation im Gel geringer sein müsse als im flüssigen Elektrolyten<sup>24,40</sup>. Auch für den untersuchten Elektrolyten ist  $H_R$  im Gel ( $H_R=1,9$ ) geringer als im flüssigen Elektrolyten ( $H_R=2,6$ ), nur nimmt die Ionenassoziation im Vergleich zu letzterem nachweislich zu. Es wird geschlußfolgert, daß der niedrigere Wert für  $H_R$  Ergebnis der deutlich geringeren Beweglichkeit „gebundener“ ionischer Spezies  $D_f > D_{exp} > D_b$  (Abbildung 5-39) ist, z. B. von Kationen, koordiniert an das Polymere.

**Abbildung 5-38**

Diffusionskoeffizient der Ladungsträger  $D_{exp}$  verglichen mit  $D_f$  und  $D_b$ , errechnet mit Gleichung 5-15 und Gleichung 5-16 für eine Lösung von 0,74 mol/kg  $LiCF_3SO_3$  in (EG)<sub>11</sub>DME

**Abbildung 5-39**

Diffusionskoeffizient der Ladungsträger  $D_{exp}$  verglichen mit  $D_f$  und  $D_b$ , errechnet mit Gleichung 5-15 und Gleichung 5-16 für einen Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 50wt% (EG)<sub>11</sub>DME, 0,72 mol/kg  $LiCF_3SO_3$

Tabelle 5-8 enthält weitere Beispiele für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gele und ihre korrespondierenden flüssigen Elektrolyte. Auch in diesen Fällen ist die Abweichung von der Nernst-Einstein Gleichung für flüssige Elektrolyte durch die Ionenassoziation in der Regel ausreichend erklärt. Mit Werten um  $H_R = 8$  werden für Lösungen von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in (EG)<sub>2</sub>DME Maximalwerte gefunden.

Die in Tabelle 5-8 und Tabelle 5-9 aufgeführten Werte für  $H_R$  für die Gelelektrolyte sind, verglichen mit dem Raman-spektroskopisch bestimmten Gehalt an freien Anionen, in der Regel zu niedrig, müssen also in Zusammenhang mit einem niedrigen Wert für  $D_b$  gesehen werden.

**Tabelle 5-8**

Überblick über  $H_R$  sowie den Anteil freier Ladungsträger in verschiedenen LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Elektrolyten, berechnet nach  $c = \sigma R T / D z^2 F^2$  und ermittelt durch Analyse der  $\nu_{\text{SO}_3}$ -Schwingung im Raman-Spektrum<sup>32,33,38,6</sup> im Vergleich zu den Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 50 wt% des Weichmachers

	$T$ [°C]	Gelelektrolyte			Flüssige Elektrolyte			
		$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	HAVEN- ratio $H_R = D_{\text{exp}}/D_{\sigma}$	% freie Anionen Raman- Spektr.	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	HAVEN- ratio $H_R = D_{\text{exp}}/D_{\sigma}$	% freie Ladungsträger	% freie Anionen Raman- Spektr.
(EG) <sub>2</sub> DME	20	0,63			0,55	<b>8,2</b>	11	7
(EG) <sub>4</sub> DME	25	0,60			0,60	<b>4,6</b>	22	21
(EG) <sub>11</sub> DME	20	0,72	<b>1,9</b>	19	0,74	<b>2,4</b>	40	37
	40		<b>2,0</b>	16		<b>2,7</b>	38	38
	60		<b>2,0</b>	14		<b>2,9</b>	34	38
	80		<b>2,1</b>	11		<b>3,1</b>	33	32
PC	20	0,60	<b>1</b>	66	0,85	<b>1,1</b>		
PC/(EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g	20	0,56	<b>1</b>	49	0,85	<b>1</b>		
ButCN	20	0,3	<b>1</b>	82	0,5	<b>7,5</b>	13	7
(EG)CN <sub>2</sub>	25	0,42	<b>2,8</b>		0,23	<b>2,7</b>	37	40
						<b>4,7</b>	21	35
(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	25	0,39	<b>2,1</b>	47	0,35	<b>2,1</b>		
(EG) <sub>9</sub> CN	25	0,66	<b>1,4</b>		0,64	<b>1,3</b>	75	42
	80					<b>2,1</b>	48	36

Werte für  $H_R$  für heterogene Gele sind in Tabelle 5-9 enthalten. Bei ausreichend hohem Weichmachergehalt werden Werte um  $H_R \approx 1$  erreicht. Mit sinkendem Weichmachergehalt steigt  $H_R$  drastisch an auf Werte  $\gg 10$ , eine Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Ladungsträgerdiffusion, entsprechend der Nernst-Einstein-Gleichung, ist nicht mehr gegeben.

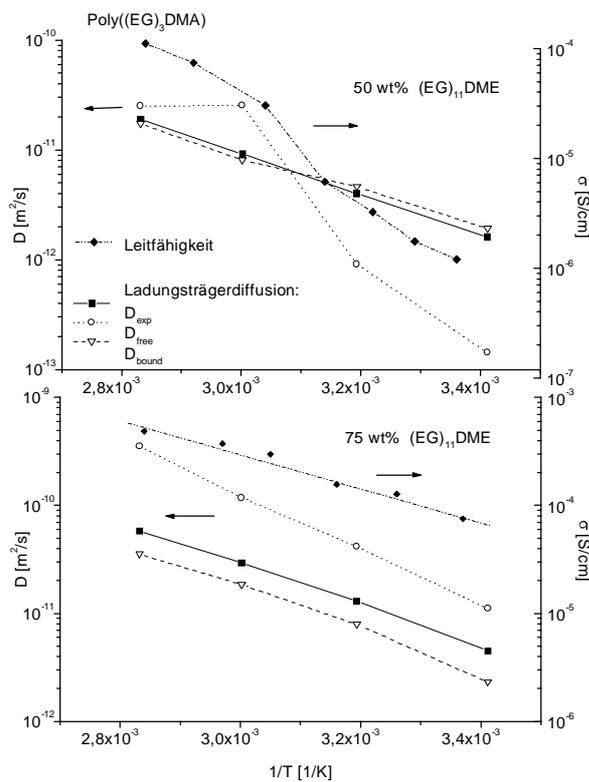
Wie bereits diskutiert (Abs. 5.3.3.4), wird davon ausgegangen, daß das Netzwerk der heterogenen Gele bei niedrigen Weichmachergehalten eine physikalische Barriere für den Ladungstransport darstellt. Diese ist bei pfg-NMR Messungen weniger spürbar, da sich diese Meßtechnik auf eine Längenskala zwischen 100 nm und einigen  $\mu\text{m}$  bezieht, während die Leitfähigkeit eine makroskopische Größe ist. An Hand von  $H_R$  läßt sich somit für diese Gele abschätzen, inwieweit die Beweglichkeit des Weichmachers und damit die Ladungsträgerbeweglichkeit über den gesamten Elektrolyten gewährleistet ist. Wenn in Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA) trotz eines vergleichsweise niedrigen Grades an Ionenassoziation für  $H_R$  Werte zwischen 3 und 10 gefunden werden, bestehen diesbezüglich noch Reserven.

**Tabelle 5-9**

Überblick über  $H_R$  sowie den Gehalt freier Anionen, ermittelt durch Analyse der  $\nu_{\text{SO}_3}$ -Schwingung im Raman-Spektrum<sup>32,33,38,6</sup> für verschiedene Gelelektrolyte

		T [°C]	% WM	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	<b>HAVEN- ratio</b> $H_R = D_{\text{exp}}/D_{\sigma}$	% freie Anionen Raman	
<b>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN)</b>							
	Mol% AN						
	51	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,74	<b>2,5</b>	11
	67	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,70	<b>2,1</b>	14
	80	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,67	<b>1,2</b>	17
	89	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,57	<b>1,6</b>	27
	94	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,46	<b>1,7</b>	38
Poly((EG) <sub>23</sub> DMA-co-CyMA(20 Mol%))	(EG) <sub>11</sub> DME	20	50	0,72	<b>2,3</b>	18	
Poly((EG) <sub>23</sub> DMA-co-CPMA(50 Mol%))	(EG) <sub>11</sub> DME	20	50	0,67	<b>1,2</b>	16	
Poly((EG) <sub>9</sub> DMA)	(EG) <sub>11</sub> DME	60	50	0,60	<b>5,5</b>	19	
Poly((EG) <sub>3</sub> DMA)	(EG) <sub>11</sub> DME	40	50	0,57	<b>21,0</b>	17	
	(EG) <sub>11</sub> DME	40	75	0,64	<b>2,1</b>	25	
	(EG) <sub>4</sub> DME	25	70	0,60	<b>9,5</b>	17	
	(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	25	70	0,30	<b>5,3</b>	56	
	(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	25	70	0,60	<b>2,1</b>		
	(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> / (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	25	70	0,60	<b>3,9</b>		
Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-CyMA(20 Mol%))	(EG) <sub>11</sub> DME	40	50	0,54	<b>20,1</b>		
	(EG) <sub>11</sub> DME	40	80	0,65	<b>2,6</b>	20	
	(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	60	75	0,60	<b>8,1</b>	11	
	ButCN/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	60	75	0,60	<b>1,3</b>	22	
	(EC-DEC)/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	60	75	0,60	<b>1,0</b>	26	
	$\gamma$ -Butyrolacton/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	60	75	0,60	<b>1,0</b>	36	
	(EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g						
Poly(MAN-alt-(EG) <sub>4</sub> DVE)	(EG) <sub>11</sub> DME	40	75	0,60	<b>91</b>	29	
<b>Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA)</b>							
	wt% EtO(EG) <sub>3</sub> MA						
	10	(EG) <sub>11</sub> DME	25	75	0,50	<b>3,8</b>	39
	20	(EG) <sub>11</sub> DME	25	75	0,50	<b>10,4</b>	35
	50	(EG) <sub>11</sub> DME	25	75	0,50	<b>6,8</b>	33

Abbildung 5-40 vergleicht  $D_{\text{exp}}$  mit den Diffusionskoeffizienten der „freien“ und „gebundenen“ ionischen Spezies in heterogenen Gelelektrolyten mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher. Für entsprechend hohe Weichmachergehalte gilt wie in homogenen Elektrolyten  $D_f > D_{\text{exp}} > D_b$ . Bei niedrigem Weichmachergehalt spiegelt sich in  $D_f$  die Entwicklung der Leitfähigkeit mit der Temperatur wider.

**Abbildung 5-40**

Diffusionskoeffizient der Ladungsträger  $D_{\text{exp}}$  verglichen mit  $D_f$  und  $D_b$  errechnet mit Gleichung 5-15 und Gleichung 5-16 für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) mit 50 wt% bzw. 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, 0,60 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

### 5.3.5 Beitrag der Kationen zum Ladungstransport - die kationische Überführungszahl

Mit Blick auf die Anwendung in Lithiumbatterien sollten in Frage kommende polymere Elektrolyte eine möglichst hohe kationische Überführungszahl  $t^+$  aufweisen, d.h. der Anteil der Kationen am Ladungstransport sollte möglichst hoch sein.

$$t^+ = A^+ / (A^+ + A^-)$$

Gleichung 5-17

Im Fall niedriger kationischer Überführungszahlen bilden sich im Elektrolyten bei der Entladung der Batterie Konzentrationsgradienten aus, die die Entladecharakteristik in Abhängigkeit von der Entladerate negativ beeinflussen<sup>47</sup> (Abs. 2.5).

Die Überführungszahl ist somit ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines Elektrolyten, ihre Messung ist für Festelektrolyte jedoch relativ problematisch. Die im allgemeinen für flüssige Elektrolyte entwickelte Methode zur Messung von Überführungszahlen nach Hittdorf ist für polymere Elektrolyte wenig praktikabel und für Routinemessungen ungeeignet<sup>48,49</sup>. Alternativ können Überführungszahlen z.B. durch Spannungsmessung an Konzentrationszellen<sup>50</sup>, durch Analyse von Impedanzspektren<sup>51</sup>, durch Gleichstrommessungen<sup>57</sup> oder über die mittels PFG-NMR bestimmten Diffusionskoeffizienten der einzelnen Ladungsträger berechnet werden<sup>24</sup>. Alle diese Methoden liefern aber genaunommen nur dann exakte Ergebnisse, wenn der Elektrolyt vollständig dissoziiert ist, was für polymere Elektrolyte generell nicht der Fall ist. Die Diffusion ungeladener Ionenpaare während der Messung führt in jedem Fall zu einer Verfälschung des Meßergebnisses. Nach

Koksang et al.<sup>52</sup> wurden für Gele auf der Basis von Polyetheracrylaten, polymerisiert in Gegenwart von PC und LiAsF<sub>6</sub>, in Abhängigkeit von der Konzentration mit der d.c.-Technik Überführungszahlen mit Werten zwischen  $0,31 < t^+ < 0,72$  gemessen, während sich nach Hittdorff Werte zwischen  $0,15 < t^+ < 0,31$  ergaben.

In der Literatur wurden in der letzten Zeit weitere Meßmethoden vorgestellt, die sich aber auf Grund des technischen Aufwandes bisher nicht durchsetzen konnten bzw. ebenfalls zum Teil strittig sind:

Ferry et al.<sup>53</sup> (1998) entwickelten eine Meßmethode, nach der Überführungszahlen durch Kombination unabhängiger Messungen (Leitfähigkeitsmessung, Ermittlung des Diffusionskoeffizienten des Salzes aus galvanostatischen Experimenten sowie Ermittlung der Spannungsdifferenz zwischen Konzentrationszellen) bestimmt werden können. Die ermittelten Überführungszahlen sind abhängig von der Salzkonzentration und relativ niedrig, d.h. oftmals negativ(!). Abgeleitet von diesen Untersuchungen wird empfohlen, bei niedrigeren Salzkonzentrationen zu arbeiten, um den Grad der Ionenassoziation einzuschränken.

Nach Farrington et al.<sup>54,55</sup> können durch chronoamperometrische Messungen mit Mikro- und Makroelektroden sowohl der Diffusionskoeffizient des Salzes als auch die kationische Überführungszahl bestimmt werden, da die Stromdichte für Mikro- und Makroelektroden verschieden definiert ist, bedingt durch die unterschiedliche Relation zwischen Diffusionslänge und Elektrodendimension.

Genauere Meßergebnisse liefern auch elektroforetische NMR-Untersuchungen<sup>56</sup>, für die der technische Aufwand allerdings sehr hoch ist.

In Zusammenhang mit den vorliegenden Arbeiten wurden kationische Überführungszahlen nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt. Einerseits wurde  $t^+$  nach folgender Gleichung über die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger berechnet:

$$t^+ = D_{\text{exp}}(\text{Li}) / (D_{\text{exp}}(\text{Li}) + D_{\text{exp}}(\text{F}))$$

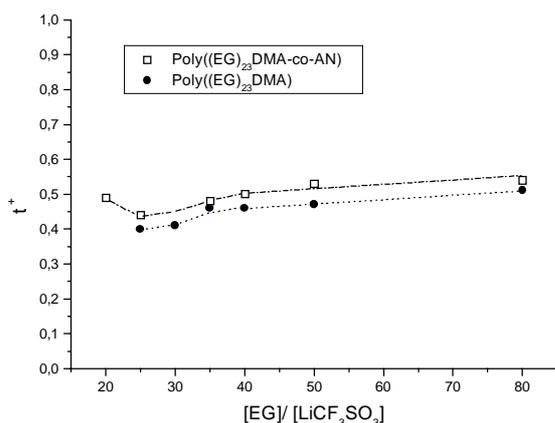
Gleichung 5-18

Bei flüssigen Elektrolyten wurde diese Methode ausschließlich angewendet (Abs. 3.6.2).

Weiterhin wurden kationische Überführungszahlen auf der Grundlage von Gleichstrommessungen nach der Methode von Evans, Vincent und Bruce<sup>57</sup> ermittelt, der die Messung des Stromabfalls über symmetrische Li/Elektrolyt/Li-Zellen bei niedrigen Spannungen (Abs. 4.7.2) zu Grunde liegt. Zur Problematik der Überführungszahlmessungen wurde in Ref. 58 Stellung genommen. Im folgenden wird der Trend der ermittelten Überführungszahlen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung des Gels diskutiert, insbesondere unter dem Aspekt, ob durch Einbau elektronenziehender Gruppen in das Polymere durch Copolymerisation der (EG)<sub>n</sub>DMA mit polaren Comonomeren wie CyMA oder AN ein Anstieg der kationischen Überführungszahl erreicht werden kann.

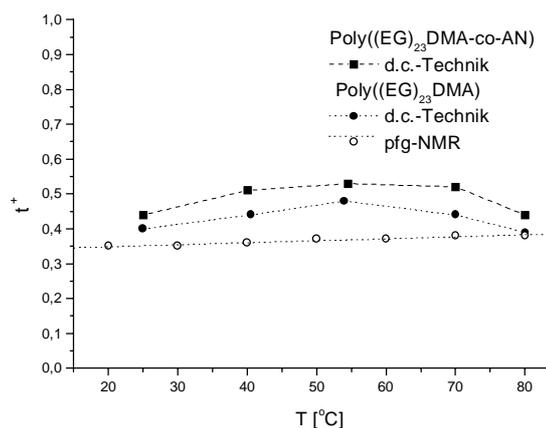
Abbildung 5-41 zeigt die kationische Überführungszahl für Gelelektrolyte auf der Basis von (EG)<sub>23</sub>DMA und dessen Copolymeren mit 80 Mol% AN in Abhängigkeit von der Konzentration an LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>.  $t^+$  weist ein Minimum für die Salzkonzentration auf, für die die Leitfähigkeit ein Maximum zeigt (Abbildung 5-16). Ein ähnliches Verhalten wurde auch für polymere Elektrolyte auf der Basis von Blockcopolymeren des PEO mit PMMA und LiI als Leitsalz beobachtet<sup>59</sup>. Das Leitfähigkeitsmaximum wird in der Literatur in der Regel mit der Maximalkonzentration freier Ladungsträger erklärt. Die niedrige kationische Überführungszahl deutet darauf hin, daß es sich dabei hauptsächlich um freie Anionen handelt. Kationen sollten in diesem Konzentrationsbereich vollständig durch die Ethylenoxidgruppen des Polymeren koordiniert sein, d. h. der Anstieg der

Überföhrungszahl bei weiterer Erhöhung der Salzkonzentration ist erklärbar mit der Reduzierung der Zahl der am Polymeren gebundenen Kationen durch die verstärkte Bildung von Ionenassoziaten. Die Überföhrungszahlen sind im Rahmen der Fehlergrenzen relativ wenig von der Temperatur abhängig (Abbildung 5-42), da sich die thermischen Eigenschaften der Elektrolyte im untersuchten Temperaturbereich nicht ändern. Wie Abbildung 5-42 weiter zeigt, sind die mittels d.c. Technik ermittelten Überföhrungszahlen etwas höher als die  $t^+$ -Werte, die aus den Selbstdiffusionskoeffizienten errechnet wurden, stimmen aber prinzipiell relativ gut mit letzteren überein (s.a. Tabelle 5-10 und Tabelle 5-11).



**Abbildung 5-41**

Kationische Überföhrungszahlen  $t^+$  für Gele auf der Basis von  $(EG)_{23}DMA$  und dessen Copolymeren mit 80 Mol% AN in Abhängigkeit vom Gehalt an  $LiCF_3SO_3$ , 50 wt%  $(EG)_{11}DME$ , d.c.-Technik, 25°C



**Abbildung 5-42**

Kationische Überföhrungszahlen  $t^+$  für Gele auf der Basis von  $(EG)_{23}DMA$  und dessen Copolymeren mit 80 Mol% AN in Abhängigkeit von der Temperatur, 50 wt%  $(EG)_{11}DME$ ,  $[EO]/[LiCF_3SO_3]=25$

Wie bereits bei der Diskussion der Selbstdiffusion bemerkt (Abs.5.3.3.2) und in Abs. 2.3.4 diskutiert, ist der Anteil der Kationen am Ladungstransport abhängig von der Fähigkeit des Weichmachers und des Polymeren, Kationen zu koordinieren. Dies zeigt sich insbesondere am Beispiel von Gelen auf der Basis von  $Poly((EG)_{23}DMA)$ . Für  $Poly((EG)_{23}DMA)$  mit 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$  wurde eine kationische Überföhrungszahl von  $t^+ = 0,52$  (23°C, pfg-NMR) gemessen. In Abhängigkeit vom verwendeten Weichmacher variieren die Werte für die kationischen Überföhrungszahlen dieser Gelelektrolyte zwischen 0,1 und 0,5 (Tabelle 5-10). Höhere Werte für  $t^+$  werden nur in Gegenwart höhermolekularer Oligoethylenglykole erhalten. In Übereinstimmung damit wird für Gele auf Polyetherbasis mit  $LiBF_4$  als Leitsalz bei Verwendung von PC als Weichmacher eine kationische Überföhrungszahl von  $t^+ = 0,12$  und bei Verwendung von  $EG_4DME$  von  $t^+ = 0,53$  angegeben (Clerizucio, Ref.24).

Die relativ hohen  $t^+$ -Werte für Gelelektrolyte mit  $(EG)_nDME$  mit  $n=2$  und 4 als Weichmacher widerspiegeln insbesondere den hohen Grad an Ionenassoziaten in diesen Elektrolyten (Abs. 3.4).

Bei heterogenen Gelen auf Basis von  $Poly((EG)_3DMA)$  sind, wie bereits diskutiert, die Wechselwirkungen zwischen den Ladungsträgern und dem Polymeren reduziert. Die Überföhrungszahlen sind in der Regel vergleichbar mit denen der flüssigen Elektrolyte (Tabelle 5-10), d. h. die Reduzierung der EG-Spacerlänge des Monomeren bzw. die steigende Heterogenität im System resultieren in einem leichten Anstieg der kationischen Überföhrungszahl bei Verwendung von  $(EG)_{11}DME$  als Weichmacher von  $t^+ \approx 0,40$  für Gelelektrolyte auf der Basis von  $Poly((EG)_{23}DMA)$

auf  $t^+ \approx 0,55$  für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) (Tabelle 5-10) und  $t^+ \approx 0,63$  für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-EG)<sub>9</sub>DMA (Tabelle 5-11).

Für Gele mit PC als Weichmacher wird für Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)-Gele eine kationische Überföhrungszahl von 0,52 ermittelt, während für das Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)-Gel  $t^+ = 0,07$  gemessen wurde (Tabelle 5-10).

**Tabelle 5-10**

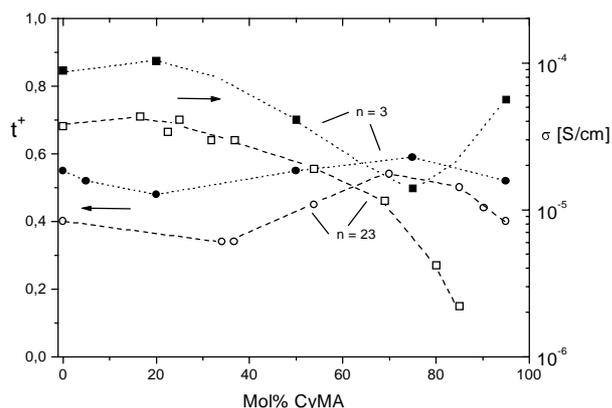
Vergleich der kationischen Überföhrungszahlen  $t^+$  flüssiger Elektrolyte und von Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n=23 (50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME) und n=3 (70 wt% (EG)<sub>11</sub>DME) bei Raumtemperatur

	Flüssige Elektrolyte		Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)-Gele			Poly((EG) <sub>3</sub> DMA)-Gele		
	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$t^+$ PFG- NMR	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$t^+$ PFG- NMR	$t^+$ d.c. Technik	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$t^+$ PFG- NMR	$t^+$ d.c. Technik
(EG) <sub>2</sub> DME	0,63	<b>0,48</b>	0,63	<b>0,45</b>				
(EG) <sub>4</sub> DME	0,60	<b>0,46</b>	0,60	<b>0,40</b>		0,60	<b>0,46</b>	
(EG) <sub>11</sub> DME	0,72	<b>0,36</b>	0,72	<b>0,35</b>	<b>0,40</b>	0,64	<b>0,44</b>	<b>0,55</b>
(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g	0,60	<b>0,42</b>				0,60	<b>0,41</b>	<b>0,48</b>
PC	0,84	<b>0,49</b>	0,84	<b>0,04</b>	<b>0,07</b>	0,60		<b>0,52</b>
PC/(EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g	0,56	<b>0,42</b>	0,56	<b>0,20</b>				
ButCN	0,3	<b>0,29</b>	0,3	<b>0,03</b>	<b>0,10</b>			
But-CN/(EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g	0,3	<b>0,37</b>				0,30	<b>0,34</b>	
(EG)CN <sub>2</sub>	0,42	<b>0,47</b>	0,42	<b>0,10</b>	<b>0,11</b>			
(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	0,39	<b>0,43</b>	0,39	<b>0,07</b>		0,30	<b>0,28</b>	
(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub> / (EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g	0,30	<b>0,43</b>				0,30	<b>0,32</b>	
(EG) <sub>9</sub> CN	0,66	<b>0,41</b>	0,66	<b>0,49</b>	<b>0,56</b>			

Durch Copolymerisation von (EG)<sub>n</sub>DMA mit polaren Comonomeren läßt sich der Anteil der Kationen am Ladungstransport beeinflussen (Abbildung 5-43, Abbildung 5-44, Tabelle 5-11).

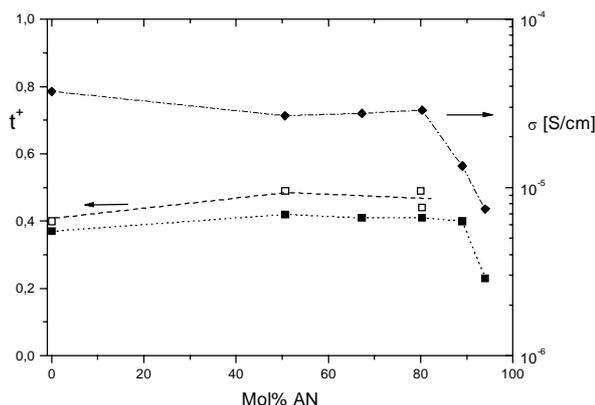
Für Copolymere des (EG)<sub>n</sub>DMA (n=3, 23) mit CyMA (Abbildung 5-43) wurde für ca. 20 Mol% Comonomer ein leichtes Maximum der Leitfähigkeit gefunden. Für diese Zusammensetzung fällt  $t^+$  geringfügig ab. Bei weiterer Erhöhung des Comonomergehaltes steigt  $t^+$  leicht an, was dahingehend verstanden werden kann, daß die Nitrilgruppen mit den Anionen wechselwirken und diese in ihrer Beweglichkeit einschränken. Bei CyMA-Gehalten >80 Mol% fällt die kationische Überföhrungszahl wieder ab, wahrscheinlich in Zusammenhang mit verstärktem Weichmachereinbau, der sowohl für das homogene als auch für das heterogene System beobachtet wurde (Abs. 3.1). Der Anteil der Kationen am Ladungstransport ist erwartungsgemäß für das heterogene System höher, in dem Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren eingeschränkt sind (Abbildung 5-43).

Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN) (Abbildung 5-44) weisen bei den üblicherweise verwendeten Comonomerzusammensetzungen generell eine etwas höhere kationische Überföhrungszahl auf als Gele des Homopolymers, was wiederum mit Wechselwirkungen der Nitrilgruppen des Comonomeren mit den Anionen erklärt werden kann. Bei Comonomergehalten >80 Mol% fällt  $t^+$  wie im Fall der Copolymere mit CyMA ab, für diese Zusammensetzung wurde ebenfalls ein verstärkter Einbau von (EG)<sub>11</sub>DME in das Polymernetzwerk beobachtet (Abs.3.1).



**Abbildung 5-43**

Kationische Überführungszahlen  $t^+$  (d.c.-Technik) und Leitfähigkeit  $\sigma$  für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(EG)<sub>n</sub>DMA-co-CyMA mit n=23 (50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME)) und n=3 (75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME)) in Abhängigkeit vom Comonomergehalt, 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 25°C



**Abbildung 5-44**

Kationische Überführungszahlen  $t^+$  (d.c.-Technik (□) und pfg-NMR (■)) sowie Leitfähigkeit  $\sigma$  (◆) für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN in Abhängigkeit vom Comonomergehalt, 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, [EO]/[LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]=25, 25°C

Während Überführungszahlen, bestimmt über pfg-NMR bzw. über die d.c.-Technik für homogene Elektrolytsysteme relativ gut übereinstimmen, sind für heterogene Gele, insbesondere solche auf der Basis von MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE und für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA) mit niedrigviskosen Weichmachern Unterschiede zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden festzustellen (Tabelle 5-11). Es wird angenommen, daß dieser experimentelle Befund wiederum in Zusammenhang mit der Heterogenität der Systeme zu sehen ist und mit den Unterschieden bezüglich der Längenskala der beiden experimentellen Methoden erklärt werden kann, was in Zusammenhang mit Leitfähigkeit und Diffusion bereits diskutiert wurde (Abs. 5.3.3.4). In diesem Fall sind die Ergebnisse der d.c.-Technik realistischer.  $t^+$ -Werte > 0,5 sind insofern problematisch, als auch bei Diskussion von Wechselwirkungen der Anionen mit dem Polymergerüst nicht plausibel ist, warum deren Beweglichkeit geringer sein sollte als die der Kationen.

Mit der d.c.-Technik wurden für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA) die höchsten kationischen Überführungszahlen überhaupt gemessen,  $t^+$  steigt mit zunehmendem Anteil des Termonomeren auf Werte um 0,7 an. Dieser Trend spiegelt sich auch in den pfg-NMR-Ergebnissen wider. Verglichen mit letzteren, zeigen Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-BVE)-Gele noch höhere  $t^+$  Werte (pfg-NMR). Leider wurden an diesen Elektrolytsystemen nur wenige d.c.-Messungen durchgeführt.

Die sehr niedrigen Überführungszahlen heterogener Gelelektrolyte auf Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA) mit Alkylcarbonaten bzw.  $\gamma$ -Butyrolacton (Tabelle 5-11) deuten wiederum auf Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren. Anzunehmen ist, daß diese Lösungsmittel in stärkerem Maße mit dem Polymeren wechselwirken als (EG)<sub>11</sub>DME.

**Tabelle 5-11**

Kationische Überführungszahlen für verschiedene Gelelektrolyte, 25°C

		% WM	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$T$ [°C]	$t^+$ PFG- NMR	$t^+$ d.c. Technik
<u>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-CPMA)</u>						
Mol% CPMA						
	(EG) <sub>11</sub> DME	45	0,70	25	0,42	0,54*
20	(EG) <sub>11</sub> DME	47	0,67	25	0,34	0,35*
50	EC	50	0,74	40	0,05	
50	EC/PC=1g/1g	50	0,74	20	0,05	
80	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,59	25	0,34	0,46*
<u>Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)</u>						
	(EG) <sub>11</sub> DME	55	0,60	20		0,49
		50	0,60	60	0,41	
	PC	50	0,60	20		0,09
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-(EG)<sub>9</sub>DMA)</u>						
	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,60	20		0,63
		50	0,60	40	0,60	
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA(20 Mol%))</u>						
	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,60	20		0,48
	(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	75	0,60	25	0,40	0,47
	(EC/DEC)/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	75	0,60	25		0,20
	$\gamma$ -Butyrolacton/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	75	0,60	25	0,35	0,13
				40	0,46	
<u>Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)</u>						
	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,60	25		0,59
				40	0,38	
<u>Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE)-EtO(EG)<sub>3</sub>MA)</u>						
Masse% EtO(EG) <sub>3</sub> MA						
5	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	25		0,50
10	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	25		0,59
				40	0,25	
20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	25		0,64
				40	0,36	
	(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	75	0,50	32		0,58
30	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50		0,45	
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	25		0,77
				40	0,38	
<u>Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE)-BVE)</u>						
Mol% BVE						
20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	40	0,58	
30	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	40	(0,36)	
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,50	40	0,57	0,57

\* Ref.60

Da in der Literatur hauptsächlich die hier verwendete d.c.-Technik bzw. pfg-NMR-Messungen zur Bestimmung von Überführungszahlen genutzt werden, sollten sich die erhaltenen Ergebnisse problemlos mit den in der Literatur veröffentlichten Werten vergleichen lassen.

Einen Überblick über die in der Literatur beschriebenen Überführungszahlen vermittelt Tabelle 2-1. Die für flüssige Elektrolyte mittels pfg-NMR ermittelten  $t^+$ -Werte sind vergleichbar mit denen in Tabelle 5-10. Bereits die untersuchten Gele auf Basis der Poly((EG)<sub>n</sub>DMA)-Homopolymere zeigen bei Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher im Vergleich zu reinen Polyethersystemen deutlich höhere kationische Überführungszahlen. Auch bei polymeren Elektrolyten auf der Basis von PEO-PMMA-Blockcopolymeren mit LiI als Leitsalz wurden gegenüber reinem PEO höhere kationische Überführungszahlen<sup>59</sup> beschrieben, eventuell verursacht durch Wechselwirkung der

Methacrylat-Gruppen mit den Anionen. Leider gibt es dafür keinen spektroskopischen Nachweis, wie auch nicht für die postulierte Wechselwirkung der Nitrilgruppen von CyMA oder AN mit den Anionen. Nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist zumindest die Einbeziehung der Estergruppierung in die Koordination des Kations wahrscheinlich<sup>61</sup>.

Insgesamt sind die im Ergebnis der Modifizierung des Polymergerüsts erhaltenen kationischen Überführungszahlen für Gele auf Polyetherbasis vergleichsweise hoch.

Eine weitere Möglichkeit der Erhöhung der kationischen Überführungszahlen ist die Zugabe nanoporöser keramischer Zusätze. Scrosati et al.<sup>68</sup> geben Überführungszahlen zwischen 0,5 und 0,6 bei Zugabe von TiO<sub>2</sub> zu PEO-LiClO<sub>4</sub>-Elektrolyten an.

Für organisch-anorganische Hybridmaterialien, reich an Lewis-aciden Zentren, die im Rahmen einer Kooperation mit Prof. U. Wiesner untersucht wurden, konnten Überführungszahlen zwischen 0,53 und 0,7 ermittelt werden<sup>62</sup>.

Noch höhere Überführungszahlen werden bei Einführung von Borat- bzw. Aluminatgruppen in polymere Elektrolyte erhalten, die auf Grund ihrer Lewis Acidität mit den Anionen wechselwirken können und diese somit in ihrer Beweglichkeit einschränken<sup>63</sup>. Bei Gelen auf der Basis von PAN, PMMA und PVdF werden Überführungszahlen zwischen 0,4 und 0,6 beschrieben, für PVC sogar noch höhere Werte, wahrscheinlich ebenfalls hervorgerufen durch Wechselwirkung der Anionen mit dem Polymergerüst (Tabelle 5-1).

## 5.4 Leitfähigkeit und freies Volumen

### 5.4.1 Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und freiem Volumen

In Abs. 2.3.3 wurde die VTF-Gleichung in Beziehung zum freien Volumen ausgehend von den Dolittle und Cohen Turnbull - Modellen hergeleitet. Gleichung 2-8 kann mit  $V_f = \alpha V_o (T-T_o)$  (Gleichung 2-4) auch in folgender Form geschrieben werden:

$$\sigma T^{1/2} = A \exp [-V_f^*/V_f]$$

Gleichung 5-19

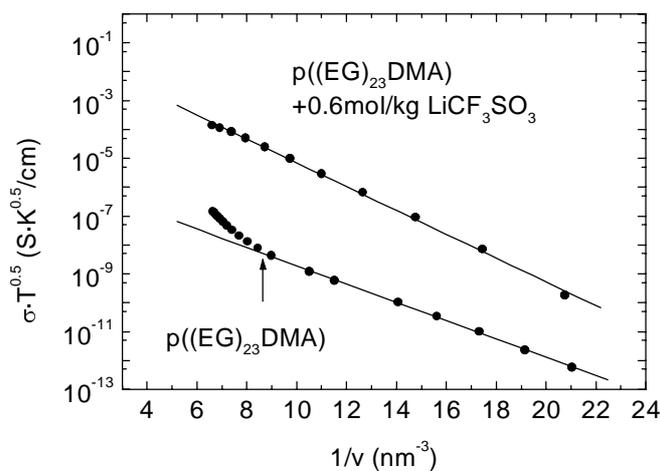
Danach sollte die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von der des freien Volumens  $V_f$  abhängig sein.

Abbildung 5-45 zeigt die entsprechende graphische Darstellung von  $\log(\sigma T^{1/2})$  gegen  $1/v$  für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und das reine Polymere, wobei das mittlere freie Hohlraumvolumen  $v$  im Temperaturbereich  $T_g < T < 330$  K durch PALS (Abs. 5.1.3.2) bestimmt wurde. Für diese Darstellung wurde das Hohlraumvolumen in Abhängigkeit von der Temperatur (Abbildung 5-8) mit einer sigmoidalen Funktion gefittet, um  $v$  für die Temperaturen zu ermitteln, für die die Leitfähigkeit gemessen wurde. Weiterhin wird angenommen, daß das mittlere freie Hohlraumvolumen  $v$  und das freie Volumen  $v_f$  identisch sind.

Wie Abbildung 5-45 zeigt, kann der Anstieg der Leifähigkeit über nahezu sechs Größenordnungen mittels Gleichung 5-19 für die beiden Systeme in Abhängigkeit vom freien Volumen beschrieben werden. Die Abweichungen für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) im Bereich höherer Temperaturen sind erklärbar mit der beginnenden Unempfindlichkeit von PALS gegenüber dem Hohlraumvolumen bei Temperaturen von ca. 80 K oberhalb  $T_g$ .

Für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) wurden folgende Parameter entsprechend Gleichung 5-19 bestimmt:  $\ln A = -12,077$  und  $v_f^* = 0,73$  nm<sup>3</sup>. Für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ergibt sich:  $\ln A = -2,164$  und  $v_f^* = 0,96$  nm<sup>3</sup>.

Diese Ergebnisse werden als experimenteller Beweis für die Gültigkeit des Modells des freien Volumens zur Beschreibung der ionischen Leitfähigkeit in polymeren Elektrolyten gewertet.



**Abbildung 5-45**

Darstellung der Leitfähigkeit von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und des reinen Polymers in Abhängigkeit vom mittleren freien Hohlraumvolumen  $v$ , letzteres ist normalisiert auf die Werte bei  $T_g$

### 5.4.2 Das Aktivierungsvolumen - druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen

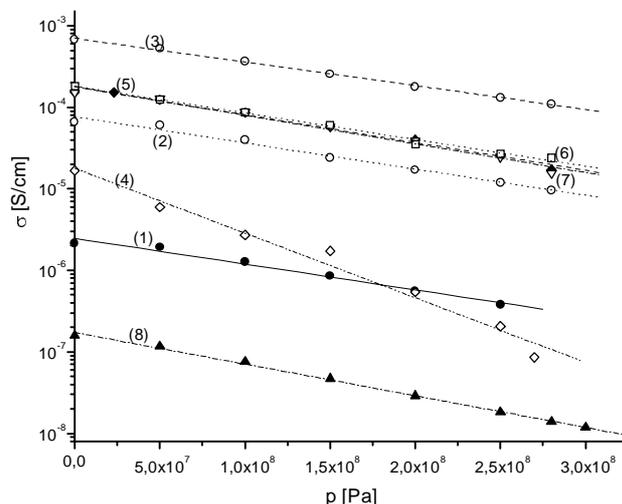
Druckabhängige Leitfähigkeitsmessungen gestatten die Berechnung eines scheinbaren Aktivierungsvolumens  $\Delta V^*$  nach Gleichung 2-10 in Abs. 2.3.3 mit  $\Delta V^* = -RT (\partial \ln \sigma / \partial p)_T$ .

Voraussetzungen sind, daß sich die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit nach Arrhenius berechnen läßt<sup>64</sup>, und daß sich die Geometrie der Probe während der Messung nicht ändert.

Die Ergebnisse druckabhängiger Leitfähigkeitsmessungen sind in Abbildung 5-46 gezeigt.

Obwohl die untersuchten Elektrolytsysteme hinsichtlich ihrer Struktur, der thermischen Eigenschaften und den erreichbaren Leitfähigkeiten deutlich differieren, sind die Unterschiede in den ermittelten Aktivierungsvolumina  $\Delta V^*$  unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen minimal (Tabelle 5-12).

Lediglich für den Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>9</sub>DMA) wurde ein etwas höheres Aktivierungsvolumen von 39,6 cm<sup>3</sup>/mol und für das auf Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) basierende Elektrolytsystem mit PC ein etwas niedrigeres Aktivierungsvolumen von ca. 16 cm<sup>3</sup>/mol gemessen (Tabelle 5-12).



**Abbildung 5-46**

Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Druck für verschiedene Gelelektrolytsysteme mit jeweils 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>

- (1) Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)
- (2) Poly((EG)<sub>23</sub>DMA), 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME
- (3) Poly((EG)<sub>23</sub>DMA), 50 wt% PC
- (4) Poly((EG)<sub>9</sub>DMA), 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME
- (5) Poly((EG)<sub>3</sub>DMA), 70 wt% (EG)<sub>11</sub>DME
- (6) Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-(EG)<sub>9</sub>DMA), 70 wt% (EG)<sub>11</sub>DME
- (7) Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA), 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME
- (8) Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE), 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME

Die Übereinstimmung in den Aktivierungsvolumina für die Mehrzahl der untersuchten Systeme wird darauf zurückgeführt, daß die Umgebung der Ladungsträger in den einzelnen Systemen wenig Unterschiede aufweist. Das Salz wird durch Polyethylenoxid-Einheiten solvatisiert. Der Transport der Ladungsträger ist an die Beweglichkeit des Weichmachers gebunden. In fast allen Systemen wurde (EG)<sub>11</sub>DME verwendet. Darüber hinaus stimmen die ermittelten Aktivierungsvolumina gut mit dem Ergebnis von Duclot et al. überein, der für den Kationentransport in Li-Ionen leitenden Ionomeren auf der Basis von Polyethylenoxidnetzwerken<sup>65</sup> einen Wert von  $\Delta V^* = 22,5$  cm<sup>3</sup>/mol (300K) bestimmte. Eine Vergrößerung des Wertes durch den Beitrag der Anionen zum Ladungstransport in den untersuchten Elektrolytsystemen ist nicht unbedingt zu erwarten, da sich aus der Untersuchung der Stokesschen Radien (Abs. 5.2.2) schlußfolgern läßt, daß durch (EG)<sub>11</sub>DME solvatisierte Kationen einen viel größeren Platzbedarf haben, als die Anionen.

**Tabelle 5-12**Aktivierungsenergie  $E_A$  und Aktivierungsvolumen  $\Delta V^*$  (21°C) für die Leitfähigkeit verschiedener Gelelektrolytsysteme

	Weich- macher	wt% WM	$c_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}$ [mol/kg]	$M_c$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$T_g$ Polymer [°C]	$\sigma_{21^\circ\text{C}}$ 0 bar	$E_A$ [kJ/mol]	$\Delta V^*$ [cm <sup>3</sup> / mol]	$r_{\text{Hohlraum}}$ [nm]
<b>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</b>	-	-	0,60	700	-42	2,1 10 <sup>-6</sup>	<b>VTF</b>	<b>17,8</b>	<b>0,19</b>
<b>homogene Gelelektrolytsysteme:</b>									
<b>Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,55	300	22	1,6 10 <sup>-5</sup>	<b>33,4</b>	<b>39,6</b>	<b>0,24</b>
<b>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,55	820	-41	6,8 10 <sup>-5</sup>	<b>32,0</b>	<b>19,4</b>	<b>0,20</b>
<b>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</b>	PC	50	0,60	1500	-66	8,5 10 <sup>-4</sup>	<b>25,4</b>	<b>16,4</b>	<b>0,19</b>
<b>heterogene Gelelektrolytsysteme:</b>									
<b>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	70	0,55	365	122	1,5 10 <sup>-4</sup>	<b>28,9</b>	<b>18,9</b>	<b>0,20</b>
<b>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co- CyMA (20 Mol%))</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,6	500	81	1,5 10e <sup>-4</sup>	<b>30,4</b>	<b>20,1</b>	<b>0,20</b>
<b>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co- EG)<sub>9</sub>DMA)</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	70	0,55	285	82	1,9 10 <sup>-4</sup>	<b>28,0</b>	<b>18,3</b>	<b>0,19</b>
<b>Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)</b>	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,6	650	101	1,3 10 <sup>-7</sup>	<b>n. lin.</b>	<b>22,7</b>	<b>0,21</b>

Demgegenüber ermittelten Wintersgill und Mitarbeiter für polymere Elektrolyte auf der Basis von PEO (5 x 10<sup>6</sup> g/mol) mit verschiedenen Salzen Aktivierungsvolumina um 30 cm<sup>3</sup>/mol, allerdings bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes von PEO<sup>66</sup>. Wie Duclot weiter experimentell zeigen konnte, ist das Aktivierungsvolumen nur für Temperaturen weit oberhalb des Glasüberganges relativ konstant. Bei der Annäherung an den Glasübergang steigen die Werte auf ca. 30-40 cm<sup>3</sup>/mol an, wobei die Meßgenauigkeit zunimmt<sup>65</sup>. Somit lassen sich die von Fontanella et al. gemessenen vergleichsweise höheren Aktivierungsvolumina mit der Einschränkung der Polymersegmentbeweglichkeit durch partielle Kristallinität erklären und das in der vorliegenden Arbeit für den Elektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>9</sub>DMA) gemessene Aktivierungsvolumen von ca. 40 cm<sup>3</sup>/mol auf die Nähe der Meßtemperatur zur Glasübergangstemperatur.

Aktivierungsvolumina um 16 cm<sup>3</sup>/mol, wie sie für das Elektrolytsystem auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit PC als Weichmacher gefunden wurden, werden auch von Fontanella et al.<sup>16,67</sup> für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(vinylidenfluorid) bzw. Poly(acrylnitril) mit flüssigen Elektrolyten auf der Basis von cyclischen- und Alkylcarbonaten angegeben, wobei die Werte für die korrespondierenden flüssigen Elektrolyte noch geringer sein können.

Für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> wurde ein Aktivierungsvolumen von  $\Delta V^* = 17,8$  cm<sup>3</sup>/mol bestimmt. Der Wert entspricht einem Hohlraumvolumen von  $\Delta V^* = 30 \text{ \AA}^3$ , welches bei einer Temperatur von ca. 100 K entsprechend den PALS-Untersuchungen (Abs. 5.1.3.2) erreicht wird.

Nach Duclot et al.<sup>65</sup> stehen das minimale, für eine Ortsveränderung notwendige, freie Volumen  $v_f^*$  (Abs 2.3.3) und das scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V^*$  (Gleichung 2-10) entsprechend Gleichung 2-11 zueinander in Beziehung:  $v_f^* = \Delta V^* (T - T_0)/T$ . Mit  $T_0 = 187$  K (Abs. 5.3.2) für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) mit 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ergibt sich bei T = 300K für  $(T - T_0)/T = 0,38$  und mit  $\Delta V^* = 30 \text{ \AA}^3$  folgt ein Wert von  $v_f^* = 11,4 \text{ \AA}^3$ . Dieser Wert stimmt relativ gut mit dem von Duclot et al.<sup>65</sup> bestimmten Minimalvolumen  $V_f^*$  von 7,7 cm<sup>3</sup>/mol bzw. 13  $\text{ \AA}^3$  für polymere Lithiumionenleiter überein. Beide Werte sind deutlich größer, als das Atomvolumen eines Lithiumkations ca. 1,1  $\text{ \AA}^3$ .

Die Differenz kann damit erklärt werden, daß die Migration eines Lithiumkations im elektrischen Feld die Bewegung von Polymersegmenten voraussetzt.

Mit  $11,4 \text{ \AA}^3$  ist das minimale freie Volumen  $v_f^*$  für das  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ -haltige Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) ca. eine Größenordnung kleiner als das freie Hohlraumvolumen und ca. zwei Größenordnungen kleiner als  $v_f^*$  bestimmt über Gleichung 5-19 in Abs. 5.4.1. Ursache für diese Abweichung kann einerseits sein, daß sich das Cohen-Turnbull-Modell auf eine Flüssigkeit bestehend aus harten Kugeln bezieht und damit wesentliche Voraussetzungen zur Anwendung der Theorie für das Polymernetzwerk nicht gegeben sind. Weiterhin ist nicht klar erwiesen, ob das freie Volumen  $v_f$  und das mittels PALS bestimmte Hohlraumvolumen identisch sind, oder ob ein Proportionalitätsfaktor zwischen beiden Größen einzurechnen ist.

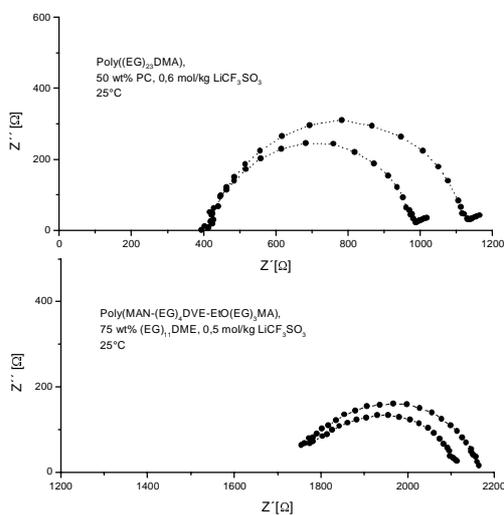
Für Gelelektrolyte ist anzunehmen, daß sich die Ladungsträger in einer Solvathülle bestehend aus den Molekülen des Weichmachers bewegen. Für den Stokeschen Radius für das Kation in einer Lösung von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in (EG)<sub>11</sub>DME wurde ein Wert von 0,69 nm ermittelt (Abs. 5.2.2). Aus dem scheinbaren Aktivierungsvolumen  $V_f^* = 22,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (Tabelle 5-12) des Gels auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) läßt sich ein Hohlraumradius von 0,21 nm errechnen. Dieser ist zwar kleiner als der mittels PALS bestimmte Hohlraumradius von 0,265 nm (Abs. 5.1.3.1). Unter Berücksichtigung des Platzbedarfes von Ionen, die durch den Weichmacher solvatisiert sind, ist jedoch anzunehmen, daß der Ladungstransport in Gelelektrolyten über die flüssigen Phase des Elektrolytsystems erfolgt, wie bereits in Abs. 5.3.2 diskutiert.

### 5.5 Die elektrochemische Stabilität

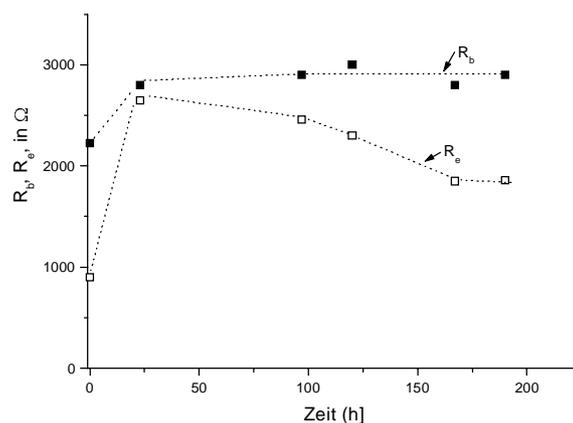
Impedanzspektren symmetrischer Li/Elektrolyt/Li-Zellen liefern an Hand des Verhältnisses von Bulkwiderstand  $R_b$  zum Durchtrittswiderstand  $R_e$  Aussagen zur Reaktivität der Elektrolyte gegenüber Lithium. Um die elektrochemische Stabilität der bisher hergestellten Gelelektrolyte sowie die Li-Zyklisierbarkeit beurteilen zu können, wurden Untersuchungen mittels Cyclischer Voltammetrie an Dreielektrodenzellen (Arbeitselektrode - Ni, Gegenelektrode und Referenz - Li) durchgeführt. Daneben wurden in Kooperation mit der BASF Ludwigshafen aber auch galvanostatische Zykliserversuche an Li-Ionen-Zellen durchgeführt.

#### 5.5.1 Entwicklung der Impedanz einer Li/Elektrolyt/Li-Zelle in Abhängigkeit von der Elektrolytzusammensetzung

Typische Impedanzspektren symmetrischer Li/Gelelektrolyt/Li-Zellen sind in Abbildung 5-47 dargestellt. Abbildung 5-48 zeigt die Impedanzentwicklung einer derartigen Zelle mit der Zeit. Die Veränderungen von  $R_b$  und  $R_e$  in Abhängigkeit von der Standzeit spiegeln Formierungsprozesse der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode wider, wie in Abs. 2.5.1 beschrieben. Der Bulkwiderstand  $R_b$  steigt zunächst leicht an und unterliegt bei weiterer Lagerung der Zelle relativ wenig Veränderungen. Der Durchtrittswiderstand  $R_e$  durchläuft ein Maximum und scheint sich im Verlauf der Zeit auf einen Endwert zu stabilisieren. Um endgültige Aussagen machen zu können, wäre es notwendig, wesentlich längere Zeiträume zu erfassen. Nach Untersuchungen von Scrosati et al.<sup>68</sup> kann der Durchtrittswiderstand durchaus ca. 60 Tage konstant bleiben, um dann wieder anzusteigen. Die Widerstandsentwicklung kann daneben auch durch den Ablauf elektrochemischer Vorgänge wie kurze galvanostatische Pulse beeinflusst werden.



**Abbildung 5-47**  
Typische Impedanzspektren symmetrischer Li/Elektrolyt/Li-Zelle



**Abbildung 5-48**  
Entwicklung der Impedanz einer symmetrischen Li/Elektrolyt/Li-Zelle mit Poly((EG)<sub>23</sub>DMA), 50 wt% (EG)<sub>11</sub>DME, 0,74 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> mit der Zeit

Interessant in diesem Zusammenhang ist die Widerstandsentwicklung symmetrischer Li/Elektrolyt/Li-Zellen während der Durchführung von Überführungszahlmessungen, d. h. der Polarisation der Zelle bei Spannungen um 20 mV über einen Zeitraum von 5-15 h. Während der Bulkwiderstand im Verlauf der Polarisation relativ konstant blieb, unterlag der Durchtrittswiderstand charakteristischen Veränderungen (Tabelle 5-13).

Bei Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher wurden für Gele auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA) im Verlauf der Messung vergleichsweise geringe und stabile Durchtrittswiderstände gemessen. Für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) wurde dagegen in jedem Fall ein Anstieg des Durchtrittswiderstandes  $R_e$  beobachtet, während sich dieser für Gele auf der Basis von Copolymeren des (EG)<sub>n</sub>DMA mit CyMA im Verlauf des Experimentes nur unwesentlich änderte, aber bereits unmittelbar nach dem Zusammenbau der Zelle relativ hohe  $R_e$ -Werte gemessen wurden.

**Tabelle 5-13**

Widerstandsentwicklung symmetrischer Li/Elektrolyt/Li-Zellen während der Durchführung von Überführungszahlmessungen, Polarisation der Zelle in der Regel bei 20 mV über einen Zeitraum von 5-15h

Weichmacher	Polymer	% WM	$c_{LiCF_3SO_3}$ [mol/kg]	$T$ [°C]	$R_b$ [Ω]		$R_e$ [Ω]	
					vor der Polarisation	nach der Polarisation	vor der Polarisation	nach der Polarisation
<u>(EG)<sub>11</sub>DME</u>								
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA)	75	0,6	25	870	1000	890	1460
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-(EG) <sub>9</sub> DMA)	50	0,6	25	1240	2790	1240	4140
	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)	50	0,72	25	2050	2100	2050	2400
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-CyMA (20Mol%))	80	0,6	25	520	1370	520	2200
	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA-co-CyMA (20Mol%))	65	25	25	1220	6790	1230	6110
	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA-co-AN (80Mol%))	50	25	25	2200	3600	2400	3300
	Poly(MAN-(EG) <sub>4</sub> DVE)-EtO(EG) <sub>3</sub> MA(10wt%))	75	0,5	25	1180	440	1180	440
	Poly(MAN-(EG) <sub>4</sub> DVE)-EtO(EG) <sub>3</sub> MA(20wt%))	75	0,5	25	1760	410	1790	330
	Poly(MAN-alt-(EG) <sub>4</sub> DVE)	65	25	25	2110	1630	2140	1710
<u>(EG)<sub>4</sub>DME/ (EG)<sub>11</sub>DME=1g/1g</u>								
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA)	70	0,6	25	520	4260	500	3260
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-CyMA (20Mol%))	75	0,6	25	550	1400	610	4810
<u>PC</u>								
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA)	70	0,6	25	140	770	150	2960
	Poly((EG) <sub>9</sub> DMA)	50	0,6	20	470	1010	450	1020
	Poly((EG) <sub>23</sub> DMA)	50	0,6	40	410	570	400	730
<u>(EC/DEC)/ (EG)<sub>11</sub>DME=1g/1g</u>								
	Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-CyMA (20Mol%))	75	0,6	25	300	3890	310	4600

Bei Verwendung von Weichmachergemischen auf der Basis von (EG)<sub>4</sub>DME und (EG)<sub>11</sub>DME in heterogenen Gelelektrolytsystemen wurden gegenüber  $R_b$  deutlich höhere Werte für  $R_e$  gemessen als bei ausschließlicher Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME. Da sich (EG)<sub>4</sub>DME und (EG)<sub>11</sub>DME hinsichtlich der elektrochemischen Stabilität nicht unterscheiden sollten, ist anzunehmen, daß das Ergebnis eine

Folge der höheren Beweglichkeit reaktiver Spezies z.B. der Anionen in den Gelen ist. Cyanethylierte Weichmacher wie ButCN oder  $(EG)CN_2$  sind gegenüber metallischem Lithium nicht stabil. Bereits unmittelbar nach dem Bau der Zelle wurden derartig hohe Durchtrittswiderstände gemessen, daß in der Regel keine Überführungszahlmessungen durchgeführt wurden. Es wird geschlußfolgert, daß funktionelle Gruppen besser am Polymeren und nicht am Weichmacher fixiert sein sollten.

Mit PC als Weichmacher wurden für Gele auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  mit  $n=9$  und 23 relativ geringe und auch stabile Durchtrittswiderstände  $R_c$  gemessen. Bei Gelen auf der Basis von  $Poly((EG)_3DMA)$  stieg der Durchtrittswiderstand  $R_c$  im Vergleich zum Bulkwiderstand  $R_b$  deutlich an, möglicherweise auf Grund der geringeren Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymer in diesen Gelen. Günstiger ist in diesem Fall wahrscheinlich die Verwendung von Gemischen des PC mit  $(EG)_{11}DME$ .

### 5.5.2 Zyklische Voltammetrie

Zyklische Voltammogramme von Dreielektroden-Zellen mit Gelelektrolyten auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  ( $n=3, 9$  und 23) mit  $(EG)_{11}DME$  sind in Abbildung 5-49 bis Abbildung 5-52 dargestellt. Gezeigt ist der Bereich der Li-Abscheidung und -Auflösung. Die Li-Zyklisierbarkeit läßt sich an Hand des Verhältnisses (% Eff.) der zur Li-Abscheidung und Li-Auflösung umgesetzten Ladungsmengen  $Q_c$  und  $Q_a$  beurteilen (Tabelle 5-14 bis Tabelle 5-18), aber schon an den unterschiedlichen Peakhöhen für die beiden Prozesse in Abbildung 5-49 bis Abbildung 5-52 ist zu ersehen, daß die Li-Zyklisierbarkeit für die einzelnen Gelelektrolyte sehr verschieden ist. Da die erste Li-Schicht auf Ni abgeschieden wird, ist eine geringe Überspannung  $U_o$  (nucleation overpotential) zu ihrer Abscheidung notwendig, übereinstimmend für alle Gele zwischen 0,1 und 0,14 V. Im kathodischen Bereich ist bei Spannungen zwischen 1,5 und 0 V gegen  $Li/Li^+$  für viele Gele, insbesondere solche auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA-co-CyMA)$ , das Fließen von Strömen zu beobachten, die irreversible reduktive Prozesse anzeigen. Der Anstieg des Stromflusses im anodischen Spannungsbereich  $>3V$  ist insbesondere der oxidativen Zersetzung  $U_d$  des Anions zuzuordnen. Da diese Spannung für die unterschiedlichen Elektrolyte im Bereich zwischen 3,5 und 4,5 V differiert, ist anzunehmen, daß das Anion durch Wechselwirkung mit anderen Elektrolytkomponenten in unterschiedlichem Maße gegen anodische Oxidation stabilisiert ist.

Für Gelelektrolyte auf der Basis von  $Poly((EG)_nDMA)$  ( $n = 3, 9$  und 23) mit  $(EG)_{11}DME$  als Weichmacher wurde generell eine geringe Li-Zyklisierbarkeit von ca. 30% beobachtet (Abbildung 5-49). Niedrige Li-Zyklisierbarkeiten  $< 50\%$  wurden auch von Aurbach et al.<sup>69</sup> für Lösungen von  $LiCF_3SO_3$  in niedermolekularen Ethylenglykoldimethylethern oder -diethylethern angegeben und mit der relativ geringen Reaktivität von Polyethern gegenüber Lithium erklärt. Die sich auf der Elektrode bildenden Oberflächenschichten sind durch Zersetzungsprodukte des Salzes geprägt und haben wenig passivierende Eigenschaften.

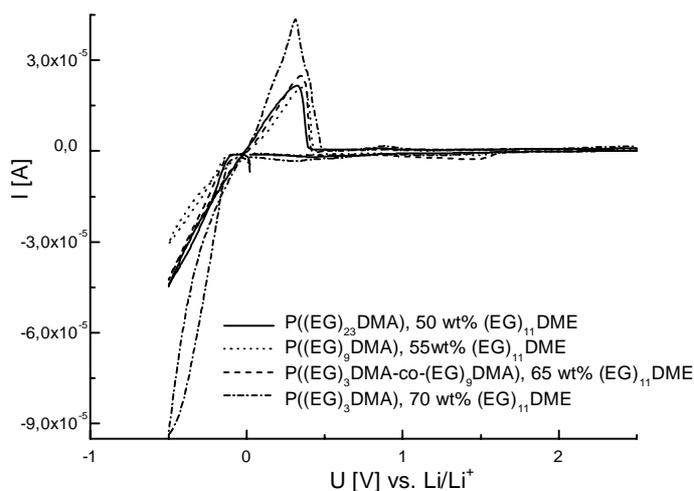
Siury<sup>60</sup> registrierte für Gelelektrolyte auf der Basis von  $Poly((EG)_{23}DMA)$  mit  $(EG)_{11}DME$  eine vergleichsweise höhere Li-Zyklisierbarkeit von ca. 50%. Auch in Tab. 2-6 werden höhere Li-Zyklisierbarkeiten für Polyethersysteme angegeben. Zu beachten ist, daß wie in Abs. 2.5 diskutiert, Zellgeometrie, Zelldruck und chemische Zusammensetzung der verwendeten Elektroden Einfluß auf die Elektrodenkinetik haben können. Z. B. konnte der Andruck des Elektrolyten an die Elektroden in den verwendeten Zellen nicht kontrolliert werden. Siury<sup>60</sup> verwendete Zellen, die sich hinsichtlich der Geometrie von denen unterscheiden, die für die hier beschriebenen Untersuchungen verwendet wurden, und benutzte Edlestahlelektroden als Arbeitselektroden.

Poly((EG)<sub>n</sub>DMA)- Elektrolyte sind generell bis wenigstens 3,8 V gegen Li/Li<sup>+</sup> stabil. Bei Verringerung der Spacerlänge n des Monomeren und Erhöhung des (EG)<sub>11</sub>DME-Anteiles nehmen sowohl die Li-Zyklisierbarkeit als auch die anodische Stabilität geringfügig ab (Abbildung 5-49, Tabelle 5-14), obwohl gleichzeitig Leitfähigkeit (Abs. 5.3.2) und kationische Überföhrungszahl (Abs. 5.3.5) steigen.

Im folgenden ein paar Worte zur anodischen Stabilität, da diesbezüglich deutliche Unterschiede zu Untersuchungen von Siury<sup>60</sup> an Gelen auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) festzustellen sind. Nach diesen Untersuchungen sind Gelelektrolyte auf der Basis von (EG)<sub>23</sub>DMA und dessen Copolymeren mit AN mit einer Lösung von LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> in (EG)<sub>11</sub>DME als flüssiger Elektrolyt bis 4,6V gegen Li/Li<sup>+</sup> stabil.

Für die zyklischen Voltammogramme Abbildung 5-49 bis Abbildung 5-55 wurde Nickel als Arbeitselektrode genutzt. In der Literatur wird daneben auch die Verwendung von Kupfer- oder Edelmetallelektroden beschrieben. Siury<sup>60</sup> verwendete, wie gesagt, Edelmetallelektroden für ihre Untersuchungen. Für die Beurteilung der anodischen Stabilität des Elektrolyten muß nach Abraham et al.<sup>70</sup> das Redoxpotential des Metalls gegenüber Lithium berücksichtigt werden. Dieses liegt für Kupfer bei 3,5 V gegenüber Li/Li<sup>+</sup>. Die Oxidationsstabilität von Nickel soll vom verwendeten Leitsalz abhängen, für LiAsF<sub>6</sub> wird ein Oxidationspotential von 4,2 V, für LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> werden 3,5 V bzw. 4 V angegeben<sup>70</sup>. Die Autoren empfehlen die Verwendung von Pt-Elektroden zur Untersuchung der anodischen Stabilität von polymeren Elektrolyten, deren Stabilitätsfenster wenigstens 5V gegen Li/Li<sup>+</sup> umfaßt. Die Nutzung von Edelmetallen wie Ag, Au oder Pt verbietet sich zur Untersuchung der Abscheidung und Auflösung von Lithium, da letzteres mit den genannten Metallen Interkalationsverbindungen eingeht.

Ungeachtet der Begrenzung des anodischen Spannungsbereich durch die Oxidation des verwendeten Elektrodenmetalles wurden im vorliegenden Fall für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) bzw. den Terpolymeren anodische Zersetzungsspannungen > 4 V gemessen. Die angegebenen Zersetzungsspannungen  $U_d$  sollten somit nicht als Absolutwerte betrachtet werden, interessant sind die Veränderungen in der anodischen Stabilität bei Variation der Elektrolytzusammensetzung.



**Abbildung 5-49**

Cyclische Voltammogramme von Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) (n=3, 9, 23) mit (EG)<sub>11</sub>DME und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 1mV/s, 25°C

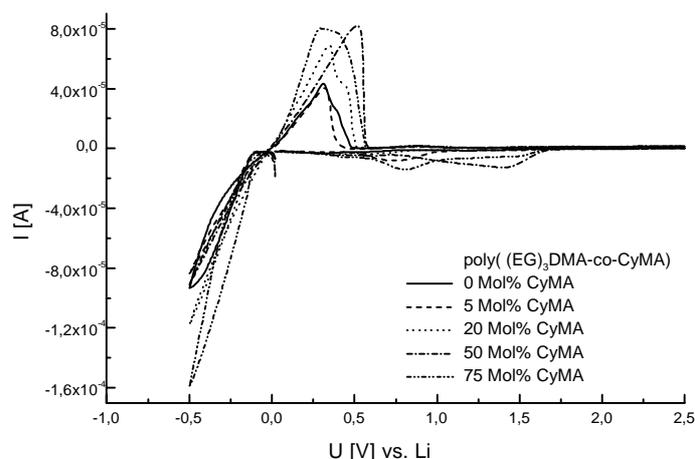
**Tabelle 5-14**

Elektrochemische Parameter, errechnet aus den zyklischen Voltammogrammen in Abbildung 5-49

Polymer	% WM	Ladungsmengen[mC]			$U_o$ [V]	$U_d$ [V]
		$Q_c$	$Q_a$	%Eff.		
P((EG) <sub>23</sub> DMA)	50	19,5	5,1	26	-0,12	4,1
P((EG) <sub>9</sub> DMA)	55	12,5	4,5	36	-0,13	4,0
P((EG) <sub>3</sub> DMA-co-(EG) <sub>9</sub> DMA)	65	18,0	5,4	30	-0,13	4,0
P((EG) <sub>3</sub> DMA)	70	37,0	10,0	27	-0,12	3,9

Durch Copolymerisation von (EG)<sub>3</sub>DMA mit CyMA können Gelelektrolyte mit höherer Leitfähigkeit und verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden. Im Vergleich zu Filmen auf Basis des Homopolymeren Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) ist eine deutliche Verbesserung der Li-Zyklisierbarkeit mit steigendem CyMA-Anteil auf Werte bis zu 50% zu verzeichnen, jedoch nimmt die anodische Stabilität leicht ab (Abbildung 5-50 und Tabelle 5-15). Peakströme im kathodischen Bereich zwischen 1,7 und 0,5 V deuten auf irreversible reduktive Prozesse, die auf Zersetzungsprozesse des Polymeren zurückgeführt werden müssen, da sie in Verbindung mit den Gelen des Homopolymeren nicht beobachtet wurden.

Eine deutlich höhere Li-Zyklisierbarkeit von mindestens 80%, stabil über ca. 200 Zyklen ( $I = 30 \mu\text{A}$ ), wird für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN) im Vergleich zu den Gelen des Homopolymeren von Siury<sup>60</sup> angegeben. Polare Nitrilgruppen, fixiert am Polymeren, sollten demnach einen positiven Effekt auf die Li-Zyklisierbarkeit haben.

**Abbildung 5-50**

Cyclische Voltammogramme von Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA) mit 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 1mV/s, 25°C

**Tabelle 5-15**

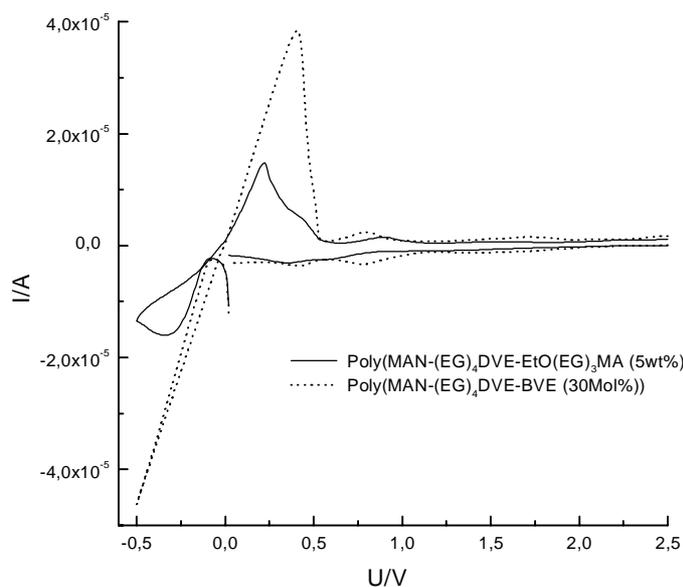
Elektrochemische Parameter, errechnet aus den zyklischen Voltammogrammen in Abbildung 5-50

Mol% CyMA	Ladungsmengen [mC]			$U_o$ [V]	$U_d$ [V]
	$Q_c$	$Q_a$	%Eff.		
0	37	10	27	-0,12	3,9
5	36	8	23	-0,12	3,9
20	51	19	37	-0,11	3,6
50	38	25	64	-0,11	3,5
75	63	28	44	-0,11	3,4

Nach Siury<sup>60</sup> sind Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN (80 Mol%)) und Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-CyMA (20 Mol%)) wie die der Homopolymere bis ca. 4,8V gegen Li/Li<sup>+</sup> (Arbeitselektrode - Edelstahl) stabil. Mit steigendem CyMA-Anteil wurde ein Anstieg der anodischen Stabilität verzeichnet, der aber wahrscheinlich mit der Abnahme der Salzkonzentration mit

steigendem CyMA-Gehalt zusammenhängt, da der Salzgehalt für diese Elektrolyte immer auf ein konstantes  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ -Verhältnis berechnet wurde. Eine abnehmende anodische Stabilität mit steigendem Salzgehalt konnte für Gele auf der Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) bei Verwendung verschiedener Weichmacher nachgewiesen werden<sup>60</sup>.

Für Gelelektrolyte auf der Basis von Terpolymeren aus MAN, (EG)<sub>4</sub>DVE und EtO(EG)<sub>3</sub>MA bzw. BVE wurden Werte für die Li-Zyklisierbarkeit zwischen 40 und 50% registriert (Abbildung 5-51 und Tabelle 5-16). Für diese Elektrolyte wurden die höchsten anodischen Stabilitäten bis zu 4,5V gegen Li/Li<sup>+</sup> festgestellt.



**Abbildung 5-51**

Cyclische Voltammogramme von Gelelektrolyten auf der Basis von Terpolymeren aus MAN, (EG)<sub>4</sub>DVE und BVE bzw. EtO(EG)<sub>3</sub>MA mit 75 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und 0,5 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 1mV/s,

**Tabelle 5-16**

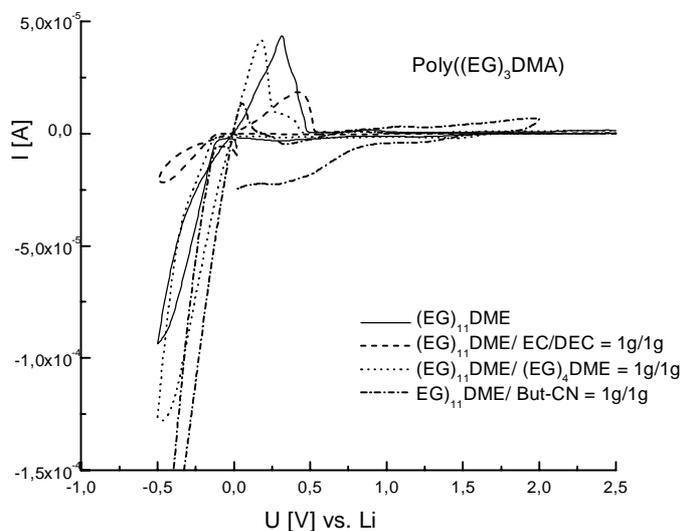
Elektrochemische Parameter, errechnet aus den zyklischen Voltammogrammen in Abbildung 5-50

Ter- monomer	T [°C]	Ladungsmengen [mC]			U <sub>o</sub> [V]	U <sub>d</sub> [V]
		Q <sub>c</sub>	Q <sub>a</sub>	%Eff.		
<b>EtO(EG)<sub>3</sub>MA</b>						
5wt%	25	8	4	46	-0,11	4,1
20wt%*	25	47	21	44	-0,11	4,5
<b>BVE</b>						
20Mol%*	40	36	20	57	0,07	5,0
30Mol%	40	21	11	51	0,10	4,4
50Mol%*	40	26	14	53	0,08	4,6

\* Edelstahl Elektroden

Die Verwendung niedrigviskoser polarer Verbindungen, zumeist (aus Gründen der mechanischen Stabilität, Abs. 3.3) im Gemisch mit (EG)<sub>11</sub>DME erwies sich als problematisch. Bei Verwendung von (EG)<sub>4</sub>DME wurde nur im Fall von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA)-Gelen eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften beobachtet (Abbildung 5-53 und Tabelle 5-18), wahrscheinlich bedingt durch die relativ hohe Leitfähigkeit bei gleichbleibender kationischer Überföhrungszahl von 0,55 daneben wird vermutet, daß das Polymere einen Einfluß auf die Li-Deckschichtbildung hat.

Bei heterogenen eng vernetzten Gelelektrolytsystemen auf Basis von  $(EG)_3DMA$  bzw. des Copolymeren mit CyMA führte ein Zusatz von  $(EG)_4DME$  im Elektrolyten zu einer deutlichen Abnahme der Li-Zyklisierbarkeit und auch der anodischen Stabilität (Abbildung 5-52, Tabelle 5-17).



**Abbildung 5-52**

Cyclische Voltammogramme von Gelelektrolyten auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) mit 70 wt% unterschiedlicher Weichmacher und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 1mV/s, 25°C

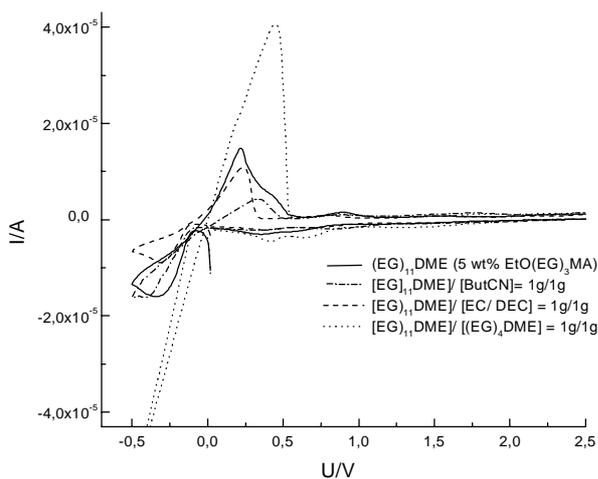
**Tabelle 5-17**

Elektrochemische Parameter,

errechnet aus den zyklischen Voltammogrammen in Abbildung 5-52 bzw. für Gelelektrolyte auf der Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA), 75wt% Weichmacher, 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, die selben Bedingungen wie in Abbildung 5-52

WM	Ladungsmengen [mC]			$U_o$ [V]	$U_d$ [V]
	$Q_c$	$Q_a$	%Eff.		
<b>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)</b>					
(EG) <sub>11</sub> DME	37	10	27	-0,12	3,9
(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	52	8	15	-0,13	3,8
(EC/DEC)/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	8	5	65	-0,12	4,4
But-CN/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g*	9	0,07	1	-0,13	3,1
<b>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA(20Mol%))</b>					
(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	42	7	17	-0,14	3,3
(EC/DEC)/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	46	29	63	-0,13	4,2

\* 40°C



**Abbildung 5-53**

Cyclische Voltammogramme von Gelelektrolyten auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA(20 wt%)) mit 70 wt% unterschiedlicher Weichmacher und 0,6 mol/kg LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 1mV/s

**Tabelle 5-18**

Elektrochemische Parameter, errechnet aus den zyklischen Voltammogrammen in Abbildung 5-52

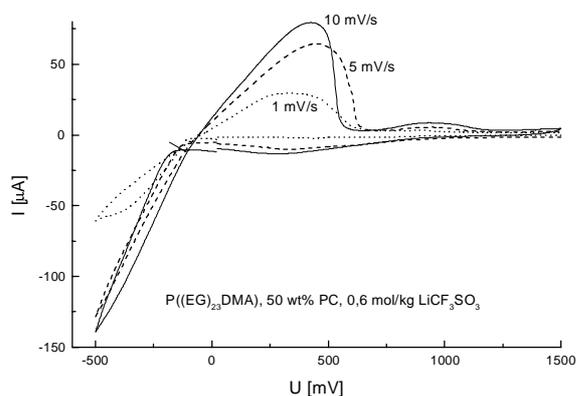
Weichmacher	Ladungsmengen [mC]			$U_o$ [V]	$U_d$ [V]
	$Q_c$	$Q_a$	%Eff.		
(EG) <sub>11</sub> DME	47	21	44	-0,11	4,5
(EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	26	12	48	-0,11	4,1
(EC/DEC)/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	4,1	2,3	56	-0,13	4,4
But-CN/ (EG) <sub>11</sub> DME=1g/1g	8	1	12	-0,12	4,5

Während Copolymere des  $(EG)_n$ DMA mit CyMA im Vergleich zu den Gelen des Homopolymeren verbesserte elektrochemische Eigenschaften aufwiesen, sind die synthetisierten cyanethylierten Weichmacher im Kontakt mit Li nicht stabil und die erreichbaren Li-Zyklisierbarkeiten entsprechend gering (Abbildung 5-52 und Abbildung 5-53).

Gelelektrolyte auf Basis von Poly( $(EG)_3$ DMA-co-CyMA) bzw. auf Basis von Poly(MAN- $(EG)_4$ DVE-EtO $(EG)_3$ MA) wiesen in Gegenwart von EC-DEC-Mischungen in der Regel eine verbesserte Li-Zyklisierbarkeit und erhöhte anodische Stabilität auf (Abbildung 5-52 und Abbildung 5-53), erklärbar mit den Deckschicht-bildenden Eigenschaften von Alkylcarbonaten<sup>71</sup>.

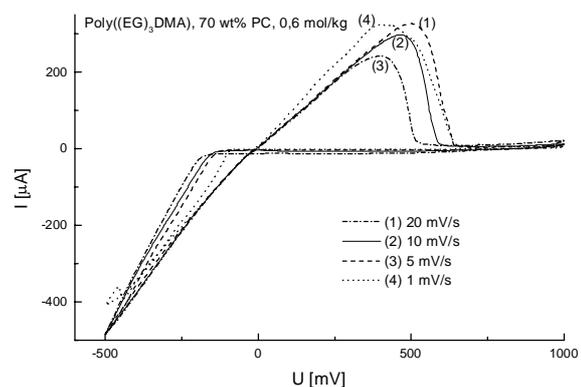
Entsprechend wurden auch relativ hohe Li-Zyklisierbarkeiten für PC-haltige Gele auf der Basis von Poly( $(EG)_n$ DMA) mit  $n = 3$  und 23 registriert (Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55 sowie Tabelle 5-19). PC wird in Zusammenhang mit Lithiumbatterien häufig als Elektrolytkomponente flüssiger Elektrolytsysteme verwendet auf Grund seiner Eigenschaften als Li-Deckschichtbildner. Die ausschließliche Verwendung von PC in Batterieelektrolyten wird wegen der hohen Reaktivität des Lösungsmittels gegenüber metallischem Lithium nicht empfohlen<sup>71</sup>.

Auf Grund der Wechselwirkung des Polymeren mit PC in den Gelen scheint dessen Reaktivität herabgesetzt. Die gemessenen Durchtrittswiderstände  $R_e$  für Li-Elektrolyt-Li-Zellen (Tabelle 5-13) sind für Poly( $(EG)_n$ DMA) mit  $n = 9$  und 23 über längere Zeiträume bemerkenswert stabil. Da PC die Glasübergangstemperatur des Polymeren stärker erniedrigt als  $(EG)_{11}$ DME (Abs. 5.1.2), ist eine Wechselwirkung des flüssigen Elektrolyten mit dem Polymeren auch im Fall von Poly( $(EG)_3$ DMA) wahrscheinlich. Die im Vergleich zu Gelen auf der Basis von Poly( $(EG)_{23}$ DMA) höhere Leitfähigkeit (Abs. 5.3.2) und höhere kationische Überföhrungszahl (Abs. 5.3.5) resultieren in höheren Peakströmen. Die Abscheidung glatter einheitlicher Lithiumschichten aus PC-haltigen Gelen auf PEO-Basis, die Grundvoraussetzung für eine hohe Li-Zyklisierbarkeit ist, konnte von Osaka et al.<sup>72</sup> durch Kombination elektrochemischer und mikroskopischer Untersuchungstechniken nachgewiesen werden.



**Abbildung 5-54**

Zyklisches Voltammogramm für Poly( $(EG)_{23}$ DMA) mit 50 wt% PC und 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$ , 40°C, AE: Ni, GE, RE: Li



**Abbildung 5-55**

Zyklisches Voltammogramm für Poly( $(EG)_3$ DMA) mit 70 wt% PC und 0,6 mol/kg  $LiCF_3SO_3$ , 25°C, AE: Ni, GE, RE: Li

**Tabelle 5-19**

Ergebnisse von Untersuchungen mittels zyklischer Voltammetrie an Gelelektrolyten in Abbildung 5-54 und Abbildung 5-55

n	%PC	Scanrate [mV/s]	umgesetzte Ladungsmenge [mC]		Effektivität in %	$U_o$ [V]	$U_d$ [V]
			Li-Abscheidung	Li-Auflösung			
23	50	10	5,5	3,0	55	-0,19	
		5	10,0	5,6	56	-0,14	
		1	27,7	13,0	47	-0,11	4
3	70	20	3,7	9,4	40	-0,19	
		10	10,0	19,2	52	-0,16	
		5	23,6	39,5	60	-0,14	
		1	124,9	197,2	63	-0,10	3,6

Insgesamt lassen diese Untersuchungen folgende Schlußfolgerungen zu:

- die Li-Deckschichtbildung wird sowohl vom Typ des Weichmachers als auch vom Typ des Polymeren beeinflusst, reaktive polare funktionelle Gruppen sollten am Polymer und nicht am Weichmacher fixiert werden.
- heterogene Gelelektrolyte weisen zwar höhere Leitfähigkeiten und höhere kationische Überföhrungszahlen auf, jedoch sind die Wechselwirkungen der Ladungsträger bzw. sonstiger reaktiver Elektrolytkomponenten mit dem Polymeren eingeschränkt und deren Beweglichkeit erhöht, im Ergebnis wird in der Regel eine niedrigere Li-Zyklisierbarkeit und eine niedrigere anodische Zersetzungsspannung für die Anionen registriert. Die elektrochemischen Eigenschaften dieser Gele werden vom flüssigen Elektrolyten dominiert.
- die Reaktivität der flüssigen Komponente gegenüber Lithium kann durch Wechselwirkung mit dem Polymergerüst reduziert werden, insofern wiesen homogene Gele in der Regel vorteilhaftere elektrochemische Eigenschaften auf.

### 5.5.3 Testung von Gelelektrolyten in Lithium-Ionen Zellen

Eine Auswahl von Gelelektrolyten auf Basis von (EG)<sub>3</sub>DMA oder seinem Copolymer mit 20 Mol% CyMA, bzw. Gelelektrolyten auf Basis von Copolymeren des MAN mit (EG)<sub>4</sub>DVE mit unterschiedlichen Weichmachern wurde im Meßlabor der BASF in Rundzellen (10cm<sup>2</sup> Fläche) mit LiCo<sub>2</sub> als Kathode und Graphit als Anode getestet. Das Belastungsprogramm bestand aus 12 Zyklen. Der maximale Ladestrom betrug 5 mA, der maximale Entladestrom 10 mA. Zyklisiert wurde im Spannungsbereich zwischen 3,2 und 4,18 V. Im zweiten Zyklus wurde ein Belastungstest durchgeführt und aus den umgesetzten Ladungsmengen bei unterschiedlicher Belastung der Zelle mit  $j_{\text{Entladen}} = -1,5/-1,0/-0,5/-0,25 \text{ mA/cm}^2$  die Exxonbelastbarkeit, d. h. das Verhältnis der Ladungsmenge bei höchster Stromdichte  $C_{j=-1,5\text{mA/cm}^2}$  zu den insgesamt während dieses Zyklus beim Entladen umgesetzten Ladungsmengen errechnet:

$$EB\% = C_{j=-1,5\text{mA/cm}^2} / (C_{j=-1,5\text{mA/cm}^2} + C_{j=-1,0\text{mA/cm}^2} + C_{j=-0,5\text{mA/cm}^2} + C_{j=-0,25\text{mA/cm}^2})$$

Gleichung 5-20

Die erreichten Zyklenstabilitäten und Kapazitätswerte waren insgesamt unbefriedigend (Abbildung 5-56 a), Tabelle 5-20). Als Ursache ist neben unerwünschten elektrochemischen Nebenreaktionen an

den Elektroden hauptsächlich eine zu hohe Schichtdicke der Elektrolyte zu diskutieren, die zur Ausbildung von diffusionsbedingten Überspannungen geführt hat.

Bei nachfolgenden Messungen an Li-Ionen-Zellen mit MCMB-Graphit als Anode und Li-Manganspinell als Kathode wurden hauptsächlich Gelelektrolyte auf Basis von Copolymeren des MAN mit (EG)<sub>4</sub>DVE mit reduzierter Schichtdicke (60-150nm) eingesetzt (Tabelle 5-20). Bei diesen Untersuchungen konnte für einen Gelelektrolyten auf Basis eines Terpolymeren aus Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA), polymerisiert in Gegenwart von (EG)<sub>11</sub>DME, immerhin ein Ladefaktor von ca. 84% bei 50% Exxonbelastbarkeit realisiert werden (Abbildung 5-56 b)), nur wenig schlechter als die Vergleichszelle mit einer Celgard Membran (Abbildung 5-56 c)). Allerdings wurde auf einen LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> haltigen Elektrolyten verzichtet und LP40 Selektipur Standardelektrolyt beim Zusammenbau der Zelle eingebracht.

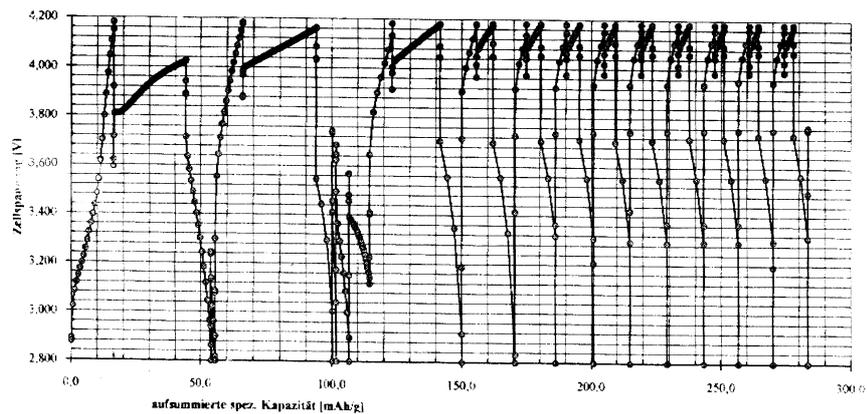
Aus diesen Untersuchungen wird abgeleitet, daß die untersuchten Gelelektrolyte prinzipiell in Li-Ion-Batterien einsetzbar sind, wobei Schichtdicke und Reinheit der Materialkomponenten optimiert werden müssen.

Weiterhin kann geschlußfolgert werden, daß die Leitfähigkeiten der Elektrolyte bei ausschließlicher Verwendung von (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher zu gering sind, um die geforderte Zyklisierbarkeit und Belastbarkeit zu gewährleisten. Das aus analytischen Gründen für Struktur-Eigenschafts-Untersuchungen verwendete LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ist als Leitsalz ungeeignet. Sinnvolle Batterie-Testergebnisse konnten nur bei Verwendung von LiPF<sub>6</sub> in den Elektrolyten erreicht werden.

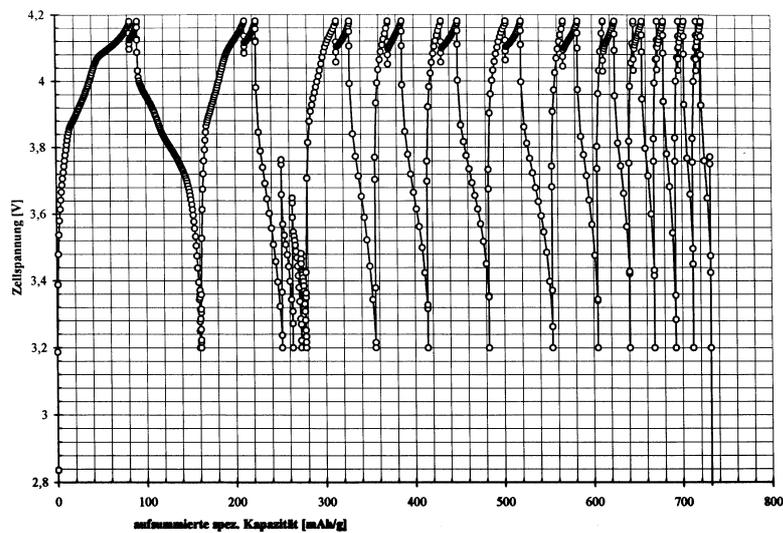
**Tabelle 5-20**

Ergebnisse der Batterietestung an Rundzellen (A= 10 cm<sup>2</sup>), Kathode: LiCoO<sub>2</sub>, Anode: Graphit, Ladestrom maximal 5 mA, Entladestrom maximal 10 mA, 12 Zyklen, Spannungsbereich Laden/ Entladen 3,2 - 4,18 V LP40 Selektipur (Batterieelektrolyt der Fa. MERCK, 1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DEC = 1g/1g) wurde zusätzlich auf alle Gelelektrolytfilme aufgetropft

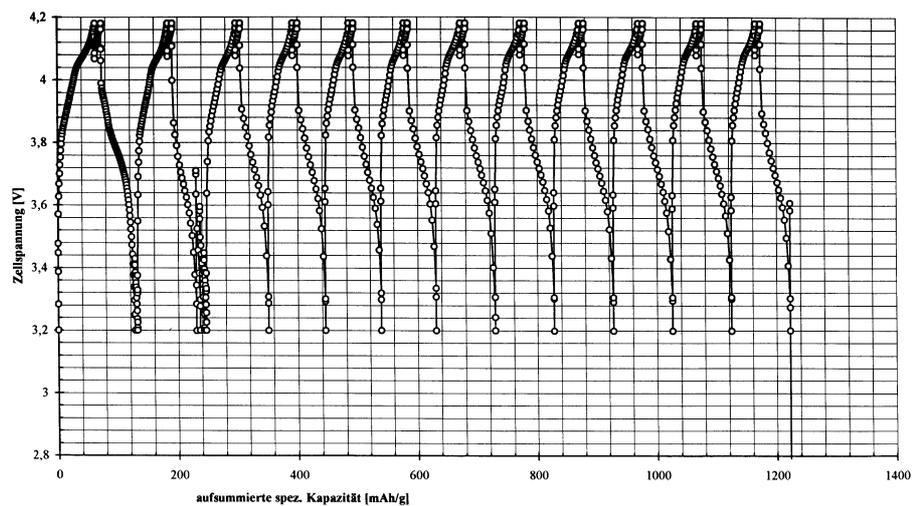
Gelelektrolyt	aufsummierte Kapazität über 12 Zyklen [mAh/g]		Ladefaktor %	Exxon- Belastbarkeit
	Laden	Entladen		
Poly((EG) <sub>3</sub> DMA) 75 wt% (EG) <sub>4</sub> DME/ (EG)CN <sub>2</sub> = 1g/1g 0,43 mol/kg LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	165	80	50	40
Poly((EG) <sub>3</sub> DMA) 75 wt% (EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g 0,25 mol/kg LiPF <sub>6</sub>	200	120	58	31
Poly((EG) <sub>3</sub> DMA-co-CyMA (20Mol%)) 75 wt% (EG) <sub>4</sub> DME/ (EG) <sub>11</sub> DME = 1g/1g 0,26 mol/kg LiPF <sub>6</sub>	125	65	51	39
Poly(MAN-alt-(EG) <sub>4</sub> DVE) 65 wt% (EG) <sub>11</sub> DME	310	230	75	25
Poly(MAN-alt-(EG) <sub>4</sub> DVE) 65 wt% (EG) <sub>11</sub> DME	440	225	51	37
Poly(MAN-(EG) <sub>4</sub> DVE-EtO(EG) <sub>3</sub> MA) 65 wt% (EG) <sub>11</sub> DME	420	350	84	50
Cellgard 2300 LP40 Selektipur	645	610	95	68



a)



b)



c)

**Abbildung 5-56**

Evolvendendiagramme von Rundzellen ( $A = 10 \text{ cm}^2$ ), Kathode: a)  $\text{LiCoO}_2$ , b) und c) Li-Manganspinell, Anode: Graphit, Ladestrom maximal 5 mA, Entladestrom maximal 10 mA, 12 Zyklen, Spannungsbereich Laden/ Entladen 3,2 - 4,18 V verwendete Elektrolyte:

a) Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) mit 75 wt% (EG)<sub>4</sub>DME/(EG)<sub>11</sub>DME = 1g/1g, 0,25 mol/kg  $\text{LiPF}_6$

b) Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA), 65 wt% (EG)<sub>11</sub>DME und LP40 Selectipur

c) Cellgard (Hoechst Celanese) mit LP40 Selectipur

(LP40 Selectipur: Batterieelektrolyt der Fa. MERCK, 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC/DEC = 1g/1g)

## Literatur

- <sup>1</sup> Y.Y.Chiu et al J. of Polymer Science A, 33 (1995) 257
- <sup>2</sup> M.Frank, W.Burchard, Makromol.Chem. Rapid Commun. 12 (1991) 645
- <sup>3</sup> H.G.Elias, Makromoleküle, Bd. 1, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1990
- <sup>4</sup> M.Geck, B.Deubzer, J.Weiss, Die Angewandte Makromolekulare Chemie 223 (1994) 203
- <sup>5</sup> J.Bastide, L.Leibler, Macromolecules 21 (1988) 2647
- <sup>6</sup> R.Sandner, unveröffentlichte Laborergebnisse
- <sup>7</sup> Polymer Handbuch, J.Brandrup, E.H.Immergut, eds., WILEY, 1989
- <sup>8</sup> H.Nakanishi, S.J.Wang, Y.C.Jean, in: Positron Annihilation Studies of Fluids, S.C.Sharma, editor, World Sci. Publ. Comp. Singapore, (1988) 292
- <sup>9</sup> M.Eldrup, D.Lightbody, J.N.Sherwood, Chem. Phys.,63 (1981) 51
- <sup>10</sup> N.Nakahishi, Y.C.Jean, in *Positron and Positronium Chemistry, studies in physical and theoretical chemistry 57*; D.M.Schrader, and Y.C.Jean eds., Elsevier Sci. Publ., Amsterdam, (1988) 159
- <sup>11</sup> G. Dlubek, Ch. Hübner, and S. Eichler, Nucl. Instr. and Meth., B 142 (1998) 191, and G. Dlubek and S. Eichler, *phys. stat. sol. (a)* 168 (1998) 333
- <sup>12</sup> G.Dlubek, M.H. Fretwell, A.Alam, *Phys.stat.sol. (a)* 167 (1998) R13
- <sup>13</sup> G.Dlubek, S.Eichler, Ch.Hübner, Ch.Nagel, Nucl. Instr. and Meth., B 149 (1999) 501
- <sup>14</sup> Polymer Handbook, III. Ed., J.Brandrup, E.H.Immergut eds, Wiley 1989, Vol.VI, p. 419
- <sup>15</sup> Y.C.Jean, *Microchemical Journal* 42 (1990) 72 and in: Positron Annihilation, Proc. of the 10th Int. Conf., Y.-J.He, B.-S.Cao, and Y.C.Jean eds., *Mat. Sci. Forum*, Trans Tech. Publ. 175-178 (1995) 59.
- <sup>16</sup> R.B.Gregory, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 4665 and R.B.Gregory, K.J.Chai in: "Positron Annihilation", Proc. 9th. Int. Conf., Z. Kajcsos and C.Szeles eds., *Mat. Sci. Forum*, 105 - 110 (1992) 1575.
- <sup>17</sup> S.J.Wang, B.Wang, S.Q.Li, Z.L.Peng, Y.Q.Dai, Q.C.He, S.P.Zhang, *Materials Science Forum*, 255-257 (1997) 46
- <sup>18</sup> [51] C.A.Furtado, G.G.Silva, J.C.Machado, M.A.Pimenta, R.A.Silva, *J.Phys. Chem. B* 103 (1999) 7102
- <sup>19</sup> M.Forsyth, P.Meakin, D.R.MacFarlane, A.J. Hill, *J.Phys.: Condensed Matter* 7 (1995) 7601
- <sup>20</sup> C.L.Wang, T.Hirade, F.H.Maurer, M.Eldrup, N.J.Pedersen, *J. of Chem. Phys.* 108 (1998) 4654
- <sup>21</sup> J.R.Stevens, S.H.Chung, P.Horoyski, K.R.Jeffrey, *J. of Non-Cryst. Solids* 172-174 (1994) 1207
- <sup>22</sup> M.Forsyth, D.R.MacFarlane, A.J.Hill, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1243
- <sup>23</sup> M.J.Williamson, J.P.Southall, H.V.St.A.Hubbard, G.R.Davies, I.M,Ward, *Polymer* 40 (1999) 3945
- <sup>24</sup> M.Clericuzio, W.O.Parker, M.Soprani, M.Andrei, *Solid State Ionics* 82 (1995) 179
- <sup>25</sup> A.Johansson, A.Gogoll, J.Tegenfeldt, *Polymer* 37 (1996) 1387
- <sup>26</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, P.J.Welcher, C.G.Andeen, *J.Appl. Phys.* 58 (1985) 2875
- <sup>27</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, *Polymer Electrolyte Reviews-2*, J.R.McCallum and C.A.Vincent eds. , Elsevier Applied Science, New York, 1989
- <sup>28</sup> A.Bernson, J.Lindgren, W.Huang, R.Frech, *Polymer* 36 (1995) 4471
- <sup>29</sup> H.Batzer, *Polymere Werkstoffe*, Georg Thieme Verlag: New York, 1985, Vol.1, S. 399
- <sup>30</sup> F.M.Gray, *Solid Polymer Electrolytes*, VCH Publishers, New York, 1991
- <sup>31</sup> A.Reiche, K.Edelmann, unveröffentlichte Laborergebnisse
- <sup>32</sup> A.Weinkauff, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999
- <sup>33</sup> J.Tübke, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997
- <sup>34</sup> J.L.Souquet, M.Duclot, M.Levy, *Solid State Ionics* 85 (1996) 149
- <sup>35</sup> B.Sandner, T.Steurich, K.Wiesner, H.Bischoff, *Polymer Bulletin* 28 (1992) 355
- <sup>36</sup> B.Sandner, J.Tübke, A.Werther, R.Sandner, S.Wartewig, S.Shashkov, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1563
- <sup>37</sup> B.Sandner, A.Reiche, K.Siury, A.Weinkauff, N.Kotzian, R.Sandner, J.Tübke, S.Wartewig, GDCh Monographien Band 12, Herausgeber, F.J.Kruger, J.Russow, G.Sandstede, Heinz Sprengler GmbH, Frankfurt, 1997, 198
- <sup>38</sup> A.Reiche, R.Sandner, A.Weinkauff, B.Sandner, G.Fleischer, F.Rittig, *Polymer* 41 (2000) 3821
- <sup>39</sup> F.Rittig, Dissertation, Universität Leipzig, 2000
- <sup>40</sup> K.Hayamizu, Y.Aihara, S.Arai, W.S.Price, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1313
- <sup>41</sup> M.Forsyth, M.Garcia, D.R.MacFarlane, P.Meakin, S.Ng, M.E.Smith, *Solid State Ionics* 85 (1996) 209
- <sup>42</sup> F.Ali, M.Forsyth, M.C.Garcia, M.E.Smith, J.H.Stange, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 (1995) 217
- <sup>43</sup> C.Capaglia, Y.Saito, H.Yamamoto, H.Kageyama, P.Mustarelli, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 1341

- 
- <sup>44</sup> J. Shi, C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 60 (1993) 11
- <sup>45</sup> M. Appel, G. Fleischer, *Macromolecules* 26 (1993) 5520
- <sup>46</sup> H.G. Elias, *Makromoleküle, Band 1*, Hüthig & Wepf Verlag Basel, 1990, 878
- <sup>47</sup> M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 2073
- <sup>48</sup> M. Hardgrave, Ph.D. thesis, St. Andrews, Scotland 1990
- <sup>49</sup> P.G. Bruce, M.T. Hardgrave, C.A. Vincent, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 1087
- <sup>50</sup> F. Alloin, J.Y. Sanchez, M. Armand, *J. Electrochem. Soc.* 141(7) (1994) 1915
- <sup>51</sup> P.R. Sorensen, T.A. Jacobsen, *Electrochimica Acta*, 27 (1982) 1671
- <sup>52</sup> Ib I. Olsen, R. Koksang, E. Skou, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1701
- <sup>53</sup> A. Ferry, M.M. Doeff, L.C. DeJonghe, *Electrochimica Acta* 43(10) (1998) 1387
- <sup>54</sup> J. Xu, G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 145(1998) 744
- <sup>55</sup> J. Xu, G.C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.* 143(1996) L44
- <sup>56</sup> H. Dai, T.A. Zawodzinski, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) L107
- <sup>57</sup> J. Evans, C.A. Vincent, P. Bruce, *Polymer* 28 (1987) 2324
- <sup>58</sup> A. Reiche, J. Tübke, R. Sandner, A. Weinkauff, B. Sandner, G. Fleischer, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1429
- <sup>59</sup> A. Reiche, Dissertation, Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald
- <sup>60</sup> K. Siury, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1997
- <sup>61</sup> J. Kriz, S. Abbrent, J. Dybal, D. Kurkova, J. Lindgren, J. Tegenfeldt, A. Wendsjö, in press
- <sup>62</sup> R. Ulrich, J.W. Zwanziger, S.M. DePaul, A. Reich, H. Leuninger, H.W. Spiess, U. Wiesner, eingereicht bei Nature
- <sup>63</sup> T. Fufinami, M.A. Mehta, K. Sugie, K. Mori, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1181
- <sup>64</sup> C.A. Edmonson, M.C. Wintersgill, J.J. Fontanella, F. Gerace, B. Scrosati, S.G. Greenbaum, *Solid State Ionics* 85 (1996) 173
- <sup>65</sup> M. Duclot, F. Alloin, O. Brylev, J.Y. Sanchez, J.L. Souquet, SSI 12-L04, 1999
- <sup>66</sup> J.J. Fontanella, M.G. Wintersgill et al., *Solid State Ionics* 9,10 (1983) 1139
- <sup>67</sup> P.E. Stallworth, J.J. Fontanella, M.G. Wintersgill et al., *Journal of Power Sources* 81-82 (1999) 739
- <sup>68</sup> G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1481
- <sup>69</sup> D. Aurbach, E. Granot, *Electrochimica Acta* 42 (1997) 697
- <sup>70</sup> H.S. Choe, B.G. Carroll, D.M. Pasquariello, K.A. Abraham, *Chem. Mater.* 9 (1997) 369
- <sup>71</sup> D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, E. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 95
- <sup>72</sup> T. Osaka, T. Homma, T. Momma, H. Yarimizu, *J. of Electroanal. Chem.* 421 (1997) 153

## 6. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Untersuchung des Ladungstransportes in Gelelektrolyten und der Aufstellung von Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen zur Optimierung der Elektrolytzusammensetzung.

Die Gelelektrolyte wurden durch Photopolymerisation von Oligo(ethylenglycol)<sub>n</sub>-dimethacrylaten ((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n=3, 9 und 23 in Gegenwart von Weichmacher und Leitsalz hergestellt. Diesbezüglich kamen für vergleichende Untersuchungen Oligo(ethylenglycol)<sub>11</sub>dimethylether ((EG)<sub>11</sub>DME) und LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> zum Einsatz.

Durch Copolymerisation der (EG)<sub>n</sub>DMA mit polaren Comonomeren wie Cyanomethylmethacrylat (CyMA), Cyclocarbonatopropylmethacrylat (CPMA) oder Acrylnitril (AN) bzw. durch Verwendung polarer Weichmacher wie cyanethylierte Ethylenglycole ((EG)<sub>n</sub>CN<sub>2</sub>), Cyanoester ((EG)<sub>n</sub>DCA) des Ethylenglycols bzw. Propylencarbonat (PC) wurde versucht, die Polarität der Elektrolytsysteme zu erhöhen, um den Grad an Ionenaggregation in den Elektrolyten zu verringern. Daneben sollte durch Einbau elektronenziehender Gruppen in das Polymere (z.B. Nitrilgruppen) die Beweglichkeit der Anionen eingeschränkt und die kationische Überföhrungszahl erhöht werden.

Mit dieser Absicht wurden auch alternierende Copolymere aus Maleinsäureanhydrid (MAN) und Oligo(ethylenglycol)<sub>4</sub>divinylether ((EG)<sub>4</sub>DVE) bzw. deren Terpolymere mit Butylvinylether (BVE) oder auch Ethoxytriethylenglycolmethacrylat (EtO(EG)<sub>3</sub>MA) als Basispolymer für Gelelektrolyte eingesetzt.

Aus den Untersuchungen zur Leitfähigkeit, zu den Selbstdiffusionskoeffizienten des Weichmachers, der Kationen und der Anionen mittels <sup>1</sup>H-, <sup>7</sup>Li- und <sup>19</sup>F-pfg-NMR sowie zur kationischen Überföhrungszahl läßt sich schlußfolgern, daß die Beweglichkeit der Ladungsträger in den Gelelektrolyten wie in flüssigen Elektrolyten von der Beweglichkeit des Weichmachers bzw. des Lösungsmittels abhängt.

So sind in flüssigen Elektrolyten wie in Gelelektrolyten die Diffusionskoeffizienten von Anionen und Kationen größenordnungsmäßig mit denen des Lösungsmittels bzw. des Weichmachers vergleichbar und die Arrhenius-Aktivierungsenergien für die Ladungsträger- und Weichmacherdiffusion sowie die Leitfähigkeit differieren relativ wenig.

Für flüssige Elektrolyte kann gezeigt werden, daß der Diffusionskoeffizient der Ladungsträger mit guter Näherung von der Fluidität 1/η abhängig ist. Eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Fluidität, die nach der Nernst-Einstein Gleichung zu erwarten wäre, läßt sich nicht ableiten, auf Grund des unterschiedlichen Grades an Ionenassoziation in den einzelnen Elektrolytsystemen.

In Gegenwart des Polymeren sinken die Diffusionskoeffizienten von Weichmacher und Ladungsträgern, in der Regel verbunden mit einer Veränderung der Relationen zwischen ihren Werten, bedingt durch Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren. Graduelle Unterschiede hinsichtlich Selbstdiffusion und Leitfähigkeit, die für die untersuchten flüssigen Elektrolyte beobachtet wurden, bleiben in den Gelen erhalten.

In Abhängigkeit von der Struktur und den thermischen Eigenschaften sind zwei prinzipielle Arten von Gelelektrolyten zu unterscheiden, die hinsichtlich des Ladungstransportes charakteristische Unterschiede aufweisen.

Gelelektrolyte auf Basis von Poly((EG)<sub>n</sub>DMA) mit n = 9 und 23 mit (EG)<sub>11</sub>DME als Weichmacher sind homogen.

Die DMA-Plots weisen nur ein Signal auf, das dem Glasübergang des Gesamtsystems zuzuordnen ist. Die Gele mit der niedrigeren Glasübergangstemperatur, Poly((EG)<sub>23</sub>DMA) (*T<sub>g</sub>* ≈ -40°C) haben die höheren Leitfähigkeiten. Im Ergebnis Raman-spektroskopischer Untersuchungen wurde geschlußfolgert, daß in diesen Gelen ein großer Teil der Kationen durch die Ethylenoxideinheiten des Polymeren

koordiniert wird, da eine vergleichsweise geringe Intensität der Bande der  $\text{LiO}_x$ -Ringschwingung gemessen wurde. In Abhängigkeit von der Koordinationsfähigkeit von Weichmacher und Polymer für die Kationen werden für homogene Gele vergleichsweise große Unterschiede zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger und des Weichmachers bzw. zwischen den kationischen Überföhrungszahlen beobachtet. So weisen Gele mit PC, But-CN oder  $(\text{EG})\text{CN}_2$  mit geringer Koordinationsfähigkeit für  $\text{Li}^+$ -Ionen kationische Überföhrungszahlen  $< 0,1$  auf, Gele mit  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  oder  $(\text{EG})_9\text{CN}_2$  dagegen Überföhrungszahlen  $> 0,4$ .

$(\text{EG})_{11}\text{DME}$ -haltige Gele auf Basis von  $(\text{EG})_3\text{DMA}$ , dessen Copolymeren mit weniger als 50 Mol% Cyanomethylmethacrylat, sowie Gele, basierend auf alternierenden Copolymeren aus MAN und  $(\text{EG})_4\text{DVE}$ , und deren Terpolymere mit  $\text{EtO}(\text{EG})_3\text{MA}$  bzw. BVE sind heterogen.

Die DMA-Plots zeigen den Glasübergang des Polymeren und den Glasübergang des flüssigen Elektrolyten bei deutlich tieferen Temperaturen. In Übereinstimmung damit wurden bei Untersuchungen mittels Positronenlebensdauerspektroskopie an Gelen auf der Basis von Poly(MAN-alt- $(\text{EG})_4\text{DVE}$ ) zwei Hohlräume detektiert, die dem Polymeren ( $r = 0,265$  nm) und der flüssigen Phase ( $r = 0,345$  nm) zuzuordnen sind. Die Heterogenität dieser Proben wird auch im Erscheinungsbild der pfg-NMR-Echodämpfungskurven deutlich. Während letztere für flüssige und homogene Elektrolyte mit einer einfachen Exponentialfunktion beschrieben werden können, zeigen die Echodämpfungskurven heterogener Gele eine leichte Verteilung von Diffusionskoeffizienten an.

Hinsichtlich der Höhe und der Relation zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ladungsträger und des Weichmachers sowie der kationischen Überföhrungszahlen weisen heterogene Gele Ähnlichkeiten mit den korrespondierenden flüssigen Elektrolyten auf. Folglich sollten die Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren in diesen Gelen eingeschränkt sein. In Übereinstimmung damit wurde bei Raman-spektroskopischen Untersuchungen ein hoher Anteil symmetrischer  $\text{LiO}_x$ -Komplexe detektiert, die nur bei Komplexierung der Kationen an die Ethylenoxideinheiten des Weichmachers gebildet werden können. Kationen, koordiniert an den Weichmacher, sind offensichtlich effektiver gegen die Ladung der Anionen abgeschirmt, da der Grad der Ionenassoziation in heterogenen Gelen in der Regel geringer ist als in homogenen Elektrolytsystemen. Aus diesem Grund und bedingt durch höhere realisierbare Weichmachergehalte, werden mit heterogenen Gelen im Vergleich zu homogenen Elektrolytsystemen höhere Leitfähigkeiten erhalten, verbunden mit höheren kationischen Überföhrungszahlen, auf Grund der geringen Wechselwirkungen der Kationen mit dem Polymeren.

Im Ergebnis druckabhängiger Leitfähigkeitsmessungen wurden für alle untersuchten Systeme, d. h. homogene und heterogene Elektrolyte mit  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$  als Weichmacher, aber auch im Fall einer Lösung von  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in Poly( $(\text{EG})_{23}\text{DMA}$ ) Aktivierungsvolumina zwischen 18 und 23  $\text{cm}^3/\text{mol}$  berechnet, was Hohlraumradien zwischen 0,19 und 0,21 nm entspricht. Dies wird damit erklärt, daß das Salz in all diesen Elektrolytsystemen durch Ethylenoxideinheiten solvatisiert wird, deren Beweglichkeit für den Transport der Ladungsträger im elektrischen Feld entscheidend ist, aber nicht zwingend die Migration solvatisierter Ionen innerhalb ihrer Solvathülle voraussetzt, da in diesem Fall unter Berücksichtigung der ermittelten Stokesschen Radien solvatisierter Ionen (z. B.  $r_{\text{Kation}} = 0,69$  nm in einer Lösung von 0,72 mol/kg  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  in  $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ ) höhere Aktivierungsvolumina beobachtet werden sollten. Es wird angenommen, daß der Ladungstransport in heterogenen Gelen über die flüssige Phase erfolgt.

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der Selbstdiffusion wurde in der Regel mit der Arrhenius-Gleichung beschrieben. Eine Ausnahme bilden heterogene Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(MAN-alt- $(\text{EG})_4\text{DVE}$ ) und heterogene Gele mit niedrigem Weichmachergehalt  $< 60$  wt%. Während die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträger- und Weichmacherdiffusion dieser Gelelektrolyte

generell der Arrheniusgleichung folgt, zeigt die Arrhenius-Darstellung der Leitfähigkeit ein nicht-lineares Verhalten. Im Ergebnis der mit steigender Temperatur zunehmenden Beweglichkeit der Polymersegmente findet offenbar eine Homogenisierung der Probe statt. Für diese Gelelektrolyte ist eine Übereinstimmung zwischen Selbstdiffusion und Leitfähigkeit entsprechend der Nernst-Einstein-Gleichung nicht gegeben, was auf die unterschiedliche Längenskala, mit der Impedanzspektrometrie und pfg-NMR operieren, zurückgeführt wird.

Mit Hilfe von AFM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, daß die Makrostruktur von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA) bzw. von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE), polymerisiert in Gegenwart einer (EG)<sub>11</sub>DME-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung, uneinheitlich ist und Bereiche höherer und niedrigerer Dichte aufweist, wie es für Polymere von Divinylmonomeren charakteristisch ist, bei denen der Polymerisationsverlauf in Zusammenhang mit der Bildung von Mikrogelen diskutiert werden muß. Unter Berücksichtigung Raman-spektroskopischer Untersuchungen und der vorausgehend beschriebenen Ergebnisse wird geschlußfolgert, daß der Weichmacher in homogenen Gelen alle Bereiche des Polymernetzwerkes durchdringt, während das bei heterogenen Gelen nur für die Bereiche des Netzwerkes mit niedrigerer Dichte der Fall ist.

Untersuchungen mittels PALS deuten darauf hin, daß die flüssige Phase in Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)-Gelen, die eine niedrige Leitfähigkeit aufweisen, durch das Polymernetzwerk eingeschlossen ist und unter Druck steht.

Die Netzwerkdichte von Poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE) kann durch Terpolymerisation der Monomere mit EtO(EG)<sub>3</sub>MA bzw. BVE herabgesetzt werden. Die resultierenden Gelelektrolyte zeigen deutlich höhere Leitfähigkeiten als die Copolymer-Gele. Auch bei Gelelektrolyten auf der Basis von Copolymeren des EG<sub>3</sub>DMA mit (EG)<sub>9</sub>DMA bzw. CyMA ist die Netzwerkdichte im Vergleich zum Homopolymeren reduziert und die Leitfähigkeit entsprechend erhöht.

Es wird geschlußfolgert, daß die mit dem flüssigen Elektrolyten gefüllten Poren des Polymernetzwerkes kontaktieren müssen, um einen ungehinderten Ladungstransport durch das Gel zu gewährleisten, d. h. Voraussetzung für eine hohe Leitfähigkeit heterogener Gele sind ein entsprechender Weichmachergehalt und eine geringe Netzwerkdichte.

Für Gele der Copolymere des (EG)<sub>23</sub>DMA mit den polaren Comonomeren CyMA, CPMA oder AN konnte im Vergleich zu den Gelen des Homopolymeren keine nennenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit erreicht werden, obwohl Raman-spektroskopisch nachgewiesen wurde, daß der Grad der Ionenassoziation in den Gelen der Copolymere erwartungsgemäß niedriger ist. Auch wurde für Poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN)-Gele ein leichter Anstieg der Dielektrizitätskonstante gefunden. Ursache für den geringen Anstieg der Leitfähigkeit ist ein verstärkter Einbau des Weichmachers in das Polymernetzwerk mit steigendem Comonomeranteil, wodurch die Beweglichkeit der Ladungsträger im System sinkt. In der Regel wurde aber eine leichte Erhöhung des Anteils der Kationen am Ladungstransport festgestellt, erklärbar durch die erwartete Wechselwirkung der Anionen mit den Nitrilgruppen des Polymeren. Ein spektroskopischer Nachweis für diese Wechselwirkung konnte jedoch nicht erbracht werden.

Bei heterogenen Gelen sind Eigenschaftsveränderungen eher in Zusammenhang mit einer Reduzierung der Netzwerkdichte zu erklären, wie weiter oben diskutiert. Aber auch für Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-CyMA)-Gele bzw. für Gele auf der Basis von Co- und Terpolymeren aus MAN und (EG)<sub>4</sub>DVE wurde Raman-spektroskopisch ein vergleichsweise niedriger Grad an Ionenassoziation festgestellt. Für Gele auf der Basis von Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA) bzw. Poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-BVE) wurden mittels d.c.-Technik die höchsten kationischen Überführungszahlen im Vergleich zu allen anderen untersuchten Gelen gemessen. Eine entsprechende Wechselwirkung der Ladungsträger mit dem Polymeren kann auf Grund IR-spektroskopischer und Raman-spektroskopischer Untersuchungen angenommen werden.

Die Polarität des Elektrolytsystems kann auch durch Verwendung polarer Weichmacher beeinflusst werden. Entsprechend wurde für Gelelektrolyte mit  $(EG)_nCN_2$  und  $(EG)_nDCA$  gegenüber  $(EG)_nDME$ -haltigen Gelen Raman-spektroskopisch ein relativ hoher Anteil freier Anionen nachgewiesen. Jedoch ist die Beweglichkeit der Ladungsträger im Elektrolytsystem eingeschränkt. Elektrolytlösungen dieser Weichmacher weisen im Vergleich zu Lösungen von  $LiCF_3SO_3$  in  $(EG)_nDME$  mit vergleichbarer Molmasse höhere Viskositäten bzw. niedrigere Selbstdiffusionskoeffizienten für Ladungsträger und Lösungsmittelmoleküle auf, bedingt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen der polaren Endgruppen. Eine nennenswerte Erhöhung der Leitfähigkeit kann durch Verwendung von  $(EG)_nCN_2$  und  $(EG)_nDCA$  höherer Molmasse somit nicht erreicht werden.

Im Fall von  $(EG)_nDME$ -haltigen Gelelektrolyten wurde die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger und des Weichmachers von der Molmasse des  $(EG)_nDME$  ( $134 \text{ g/mol} < M_{(EG)_nDME} < 2000 \text{ g/mol}$ ) untersucht. Sowohl für heterogene Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt- $(EG)_4DVE$ ) als auch für homogene Gele auf der Basis von Poly( $(EG)_{23}DMA$ ) gilt bei Raumtemperatur folgende Beziehung:  $D \sim M^{-\alpha}$  mit  $\alpha > 2$ , d. h. die Diffusion des Weichmachers im Polymergerüst ist behindert. Um eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit realisieren zu können, sollte die Molmasse des Weichmachers folglich möglichst gering sein.

Bei Einsatz niedrigviskoser Weichmacher mit geringer Molmasse wurde in der Regel eine Abnahme der mechanischen Stabilität der Gelelektrolytfilme beobachtet. Deshalb kamen diese Weichmacher größtenteils im Gemisch mit  $(EG)_{11}DME$  zum Einsatz. Im Fall von Poly( $(EG)_3DMA$ )-Gelen wurde bei Verwendung von Weichmachergemischen aus  $(EG)_{11}DME$  und  $(EG)_2CN_2$ , bzw. ButCN ein Anstieg der Leitfähigkeit beobachtet, jedoch nicht bei Gelen auf der Basis von Poly( $(EG)_3DMA$ -co-CyMA).

PC-haltige Gele des Poly( $(EG)_nDMA$ ) mit  $n = 3, 9$  und  $23$  weisen deutlich erhöhte ionische Leitfähigkeiten auf. Der Effekt ist zurückzuführen auf die im Vergleich zu  $(EG)_{11}DME$  stärker weichmachende Wirkung des PC auf das Polymer, auf die vergleichsweise geringe Netzwerkdicke PC-haltiger Gele und die hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Auf Grund der geringen Koordinationsfähigkeit des PC für  $Li^+$ -Ionen sind die kationischen Überführungszahlen der homogenen Gele ( $n_{EO} \geq 9$ ) jedoch außerordentlich gering.

Trotz niedrigerer Leitfähigkeit und kationischer Überführungszahl wurde für homogene Gelelektrolyte in der Regel eine höhere Li-Zyklisierbarkeit und anodische Stabilität festgestellt als für heterogene Elektrolytsysteme. Es wird angenommen, daß die Reaktivität der flüssigen Komponente und des Salzes gegenüber Lithium durch Wechselwirkung mit dem Polymergerüst reduziert werden kann.

Die Bildung der Li-Deckschicht wird sowohl vom Typ des Weichmachers als auch vom Typ des Polymeren beeinflusst. Mit Poly( $(EG)_{23}DMA$ -co-AN)-Gelen bzw. auch Elektrolyten auf der Basis von Copolymeren des  $(EG)_nDMA$  mit CyMA wurde in der Regel eine vergleichsweise hohe Lithium-Zyklisierbarkeit beobachtet. Jedoch hatte der Einsatz von cyanethylierten Ethylenglycolen bzw. Cyanessigestern des Ethylenglykols in den Gelen einen starken Anstieg des Durchtrittswiderstandes symmetrischer Li/Elektrolyt/Li-Zellen zur Folge. Daraus wird geschlußfolgert, daß reaktive funktionelle Gruppen besser am Polymeren und nicht am Weichmacher fixiert sein sollten.

Niedrige Durchtrittswiderstände, eine stabile Li-Deckschicht und vergleichsweise hohe anodische Stabilität und Li-Zyklisierbarkeit wurden mit Gelelektrolyten auf der Basis von Terpolymeren des MAN und  $(EG)_4DVE$  mit  $EtO(EG)_3MA$  bzw. mit BVE festgestellt. Mit diesen Elektrolyten wurden auch bei Zyklisierung von Lithium-Ionen-Testzellen die besten Ergebnisse erhalten.

Nach Erprobung verschiedener Gelelektrolytsysteme in Lithium-Ionen-Zellen kann geschlußfolgert werden, daß die untersuchten Gelelektrolyte prinzipiell für den Einsatz in wiederaufladbaren Li-Batterien geeignet sind, wobei Leitfähigkeit, Schichtdicke und Reinheit der Materialkomponenten zu optimieren sind.

# ANHANG

Tab. I: Überblick über die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Selbstdiffusionskoeffizienten von Weichmachern, Anionen und Kationen für verschiedene Gelelektrolytssysteme

Polymer	Weichmacher	wt% WM	$\kappa_{LiCF_3SO_3}$ [mol/kg]	$E_A$ [kJ/mol]			
				$D_{\text{plasticizer}}$	$D_{\text{anion}}$	$D_{\text{cation}}$	$\sigma$
-	(EG) <sub>11</sub> DME	100	0,74	26,1	28,1	34,3	23,9
-	(EG) <sub>4</sub> DME	100		22,1			
<b>Systeme auf Basis von Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</b>							
<u>Poly((EG)<sub>23</sub>DMA)</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,72	33,1	34,9	37,5	32,0
	(EG) <sub>4</sub> DME	50	0,60	26,3	28,2	29,2	
<u>poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co- CyMA (22 Mol%))</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,72	33,5	37,3	36,6	nicht linear
-	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,72	30,3	34,4	35,4	29,5
<u>poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-AN)</u>							
Mol%AN							
50	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,49		41,0	40,2	33,8
67	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,42		39,7	46,8	34,8
80	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,35		37,4	41,4	35,4
89	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,31		33,8	44,9	33,0
<u>poly((EG)<sub>23</sub>DMA-co-CPMA(20Mol%))</u>							
-	(EG) <sub>11</sub> DME	45,2		33,7	36,0		35,6
<b>Systeme auf Basis von Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)</b>							
<u>Poly((EG)<sub>9</sub>DMA)</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,6	32,7	(21,1)	(25,2)	33,4
<b>Systeme auf Basis von Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)</b>							
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA)</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,57	40,5	35,2	35,9	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,64	34,9	36,9	36,1	28,9
	(EG) <sub>4</sub> DME	70	0,60	22,1	22,3	22,2	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME/ (EG) <sub>4</sub> DME	70	0,60	30,4	28,5	31,1	26,7
	(EG) <sub>11</sub> DME/ ButCN	70	0,30	27,0	22,2	26,0	23,6
	(EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	70	0,30	23,9	29,8		nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME/ (EG) <sub>2</sub> CN <sub>2</sub>	70	0,30	36,5	31,1	34,8	29,2
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co-(EG)<sub>9</sub>DMA)</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,60	40,8	32,8	37,6	
<u>Poly((EG)<sub>3</sub>DMA-co- CyMA (22 Mol%))</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,54	39,0	37,3	38,0	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,59	38,7	38,7	35,1	45,9
	(EG) <sub>11</sub> DME	80	0,59	33,9	35,7	36,3	30,4
	(EG) <sub>11</sub> DME/ (EG) <sub>4</sub> DME = 1g/1g	75	0,60	23,1	26,1	33,8	23,6
	(EG) <sub>11</sub> DME/ But- CN= 1g/1g	75	0,6	33,8	31,8	32,8	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME/ $\gamma$ -butyro- lactone= 1g/1 g	75	0,6	33,8	38,6	35,7	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME/ EC-DEC = 1g/1g	75	0,6	33,8	36,7	40,5	37,6
<b>Systeme auf Basis von alternierenden Copolymeren</b>							
<u>poly(MAN-alt-(EG)<sub>4</sub>DVE)</u>							
	(EG) <sub>11</sub> DME	50	0,60	31,0	29,0	33,0	nicht linear
	(EG) <sub>11</sub> DME	65	0,60	31,0	(42,0)	30,0	„-“
	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,60	31,9	31,6	31,8	„-“

poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-EtO(EG)<sub>3</sub>MA)

wt% EtO(EG)<sub>3</sub>MA

10	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5	32,0	32,5	37,4	28,5
20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5	31,3	32,1	35,8	26,6
30	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5	31,0	32,9	31,2	
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5	31,7	31,8	28,2	(30,4)

---

poly(MAN-(EG)<sub>4</sub>DVE-BVE)

Mol% BVE

20	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5				41,5
50	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5				32,8
75	(EG) <sub>11</sub> DME	75	0,5				30,9

---

Tab. II Überblick über Dielektrizitätskonstanten verschiedener Polymere und Lösungsmittel

		$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Dielektrizitäts- konstante	$\eta_{25^\circ\text{C}}$ [mPa s]	Ref.
PEO			8 (65,7°C)		1
PMMA			3 (25°C)		2
PAN (1,5 10 <sup>5</sup> g/mol)			4,2		3,4
Ethylencarbonat	EC	1,32	95,3	1,9 (40°C)	5,6
Propylencarbonat	PC	1,20	64,4	2,53	1
$\gamma$ -Butyrolacton	$\gamma$ -BL	1,12	39,1	1,75	6
Dimethylformamid	DMF	0,94	36,7	0,80	6
Dimethylsulfoxid	DMSO	1,10	46,7	2,00	6
Sulfolan	SL	1,26	44,5	1,83	6
Diglyme	(EG) <sub>2</sub> DME			2,0	
Triethylenglycol- dimethylether	(EG) <sub>3</sub> DME		$\approx 7$	3,8	5
Tetraethylenglycol- dimethylether	(EG) <sub>4</sub> DME		$\approx 8$	4,1	7

Tab.III: Überblick über Prototypen von Lithiumbatterien

Anode	Cathode	Electrolyte	Form of the cell	Capacity	Cycle number	Literature
Li-foil	TiS <sub>2</sub>	[bis((methoxyethoxy)ethoxy)phosphazene] - LiClO <sub>4</sub>	laminate, 50°C		200 cycles at 0,05 mA/cm <sup>2</sup> charge	K.M.Abraham, 1991 <sup>8</sup>
Lithium	V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> + Shawinigan Black + PE	radiation crosslinked gel on the basis of poly(etheracrylates)	laminate, room temperature		100 cycles with 20 -30 % capacity loss at 1 mA/cm <sup>2</sup> charge rate	R. Koksang, 1992 <sup>9</sup>
Li foil	β-MnO <sub>2</sub> + carbon + PE	photovernetztes Polyetheracrylat	laminate cell configuration, 25°C 0,1 mm thickness 0,85 x 0,35 cm area,	400 Wh/l	35 cycles, with 30% capacity loss, at 0,1 mA/cm <sup>2</sup>	K.Murata, 1993 <sup>10</sup>
Li foil	Poly(pyrrole)	PEO-LiClO <sub>4</sub>	coin cell, 80°C	54 mC/cm <sup>2</sup>	1400 cycles (ca. 65% DOD), 400 cycles (ca. 78% DOD), 0,1 mA/cm <sup>2</sup> charge rate	T.Osaka, 1994 <sup>11</sup>
Petroleum coke + binder	LiMnO <sub>4</sub> + carbon + binder	PVDF-EC/DMC-LiPF <sub>6</sub> (1M)	laminate, 25 °C	110 Wh/kg, 280 Wh/l	1200 cycles with 10 % capacity loss at 1C	J.-M-Tarascon, 1996 <sup>12</sup>
Li-foil	Polypyrrol (PPy)	PMMA(30)-PC(19)-EC(46,5)-LiClO <sub>4</sub> (4,5)	coin cell, room temperature	54 mC/cm <sup>2</sup> (Max.-cap. of PPy)	500 cycles with 10% capacity loss at 0,1 mA/cm <sup>2</sup> charge (max. 4000)	T.Osaka, 1997 <sup>13</sup>
	Polypyrrol	PAN(21)-PC(33)-EC(38)-LiClO <sub>4</sub> (8)				
Li foil	LiCoO <sub>2</sub> + carbon + PE	PAN-EC/PC-LiClO <sub>4</sub>	laminate	120 mAh/g	60 cycles at C/4 - C/8 with 5 % capacity loss	H.S.Kim, 1997 <sup>14</sup> Probleme mit der Kathodenzusammensetzung
Li-foil	chromium-stabilized lithium manganese spinel + carbon + binder	PAN(21)-PC(33)-EC(38)-LiClO <sub>4</sub> (8)	coin cell	130 mAh/g (cathode)	650 cycles with 50 % capacity loss at 0,1 mA/cm <sup>2</sup>	G.B.Scrosati, 1997 <sup>15</sup>
Li-foil	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + Binder+ Acetylene black	PAN-PC-EC-LiAsF <sub>6</sub>	laminate	ca. 130 mAh/g (cathode)	120 cycles at 1 mA/cm <sup>2</sup> charge	K.M.Abraham, 1997 <sup>16</sup>
Li foil	TiS <sub>2</sub> + acetylene black + PE	PEO-EC/PC-LiClO <sub>4</sub>	laminate, 20 °C, 2 cm x 2 cm area	ca 200 mAh/g (cathode)	20 cycles with 12% capacity loss at 0,02 mA/cm <sup>2</sup> charge	S.-I.Moon, 1997 <sup>17</sup>

Anode	Cathode	Electrolyte	Form of the cell	Capacity	Cycle number	Literature
highly graphitized carbon material	LiCoO <sub>2</sub> + carbon	photo polymerized random copolymer of ethylene oxide and propylene oxide with EC/PC and LiBF <sub>4</sub>	laminate, 0,45 mm thickness, 20°C	105 mAh	300 (85% DOD) with 10 % capacity loss, 0,5C (30 mA)	K.Murata, 1997 <sup>18</sup>
non-crystalline Carbon + binder	Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> + binder	polyether network synthesized from 3 monomers + carbonate based plasticizer, 20-100 μm thickness	laminate, hot pressed, 75 - 125 μm thickness, 6 cm <sup>2</sup> area	1,25 mAh/cm <sup>2</sup> of electrode surface	500 cycles with 16 % capacity loss at 0,5 mA/cm <sup>2</sup> charge (0,4C)	L.Sun, 1997 <sup>19</sup>
Graphit	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PAN-EC/PC-LiPF <sub>6</sub>	laminate, metallized plastic bags,	120 Wh/kg 3-5 mAh/cm <sup>2</sup> surface capacity	> 400 cycles with 50 % cap. loss, at 0,2 mA/cm <sup>2</sup> charge	K.M.Abraham, 1998 <sup>20</sup>
Petroleum coke	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	PAN-EC/DPC-LiPF <sub>6</sub>			> 600 cycles at 0,7 mA/cm <sup>2</sup> , 25 % cap. loss	
Li foil	FeS <sub>2</sub> + binder	PEO-LiI-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	laminate, 120-135 °C	175 Wh/kg, 3,86 mAh/cm <sup>2</sup> surface cap.	120 cycles, degradation rate at 300 mA/cm <sup>2</sup> < 1,5% per cycle	E.Peled, 1998, <sup>21</sup>
Graphite	LiNiO <sub>2</sub> or LiCoO <sub>2</sub>	PVdF-HFP (Kynarfex), PC/EC/3DMC + 1M LiPF <sub>6</sub>	pouch cells, room temperature	50-100 mAh, 1-3 mAh/cm <sup>2</sup> surface capacity of the electrodes	50 cycles at C/5 without loss of capacity	F.Boudin, 1999 <sup>22</sup>
Li foil	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> + PE-binder	PEO-copolymer - LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	laminate, 60°C - 80°C	150-160 mAh/g related to the cathode	1500 cycles with 50% remaining capacity	M.Gauthier, 1999 <sup>23</sup>

PE polymer electrolyte  
DMC dimethyl carbonate  
DPC dipropylcarbonate

## Literatur

---

- <sup>1</sup> M.C.Wintersgill, J.J.Fontanella, Polymer Electrolyte Reviews 2, J.R.McCallum, C.A.Vincent, Eds. Elsevier Applied Science, New York, 1989
- <sup>2</sup> H.Batzer, Polymere Werkstoffe, Georg Thieme Verlag, New York, 1985; Vol.1, S.399
- <sup>3</sup> Solid State Ionics 73 (1994) 119
- <sup>4</sup> B.Huang, Z.Wang, G.Li, H.Huang, R.Xue, L.Chen, F.Wang, Solid State Ionics 85 (1996) 79
- <sup>5</sup> J.T.Dudley, D.P.Wilkinson, G.Thomas, R.LeVae, S.Woo, H.Blom,C.Horvath, M.W.Juzkow, B.Denis, P.Juric, P.Aghakian, J.R.Dahn, J. of Power Sources, 35 (1991) 59
- <sup>6</sup>
- <sup>7</sup> M.Clericuzio, W.O.Parker, M.Soprani, M.Andrei, Solid State Ionics 82 (1995) 179
- <sup>8</sup> K.M.Abraham, M.Alamgir, Chem. Mater. 3 (1991) 339
- <sup>9</sup> S.Yde Andersen, R.Koksbang, J.S.Lundsgaard, Solid State Ionics 53-56 (1992) 673
- <sup>10</sup> T.Noda, S.Kato, Y.Yoshihisa, K.Takeuchi, K.Murata, J. of Power Sources 43-44 (1993) 89
- <sup>11</sup> T.Osaka, T.Momma, K.Nishimura, S.Kakuda, T.Ishi, J.Electrochem. Soc. 141 (1994) 1994
- <sup>12</sup> J.M.Tarascon, A.S.Gozdz, C.Schmutz, F.Shokoohi, P.C.Warren, Solid State Ionics 86-88 (1996) 49
- <sup>13</sup> T.Osaka, T.Momma, H.Ito, B.Scrosati, J. of Power Sources 68 (1997) 392
- <sup>14</sup> H.S.Kim, C.H.Paik, B.W.Cho, J.T.Kim, K.S.Yun, H.S.Chun, J. of Power Sources 68 (1997) 361
- <sup>15</sup> G.B.Appetecchi, B.Scrosati, J.Electrochem. Soc. 144 (1997) L138
- <sup>16</sup> H.S.Choe, B.G.Carroll, D.M.Pasquariello, K.M.Abraham, Chem. Mater. 9 (1997) 369
- <sup>17</sup> S.-I.Moon, J.-U.Kim, B.-S.Jin, Y.-E.Hyung, M.-S.Yun, H.-B.Gu, Y.Ko, J. of Power Sources 68 (1997) 660
- <sup>18</sup> Y.Aihara, M.Kodama, N.Nakahara, H.Okise, K.Murata, J. of Power Sources 65 (1997) 143
- <sup>19</sup> L.Sun, K.Higaki, R.C.McDonald, J.of Power Sources 68 (1997) 352
- <sup>20</sup> K.M.Abraham, H.S.Choe, D.M.Pasquariello, Electrochimica Acta 43 (1998) 2399
- <sup>21</sup> E.Peled, D.Golodnitsky, E.Strauss, J.Lang, Y.Lavi, Electrochimica Acta 43 (1998) 1593
- <sup>22</sup> F.Boudin, X.Andrieu, C.Jehoulet, I.I.Olsen, J. of Power Sources 81-82 (1999) 804
- <sup>23</sup> K.Zaghib, M.Simoneau, M.Armand, M.Gauthier, J. of Power Sources 81-82 (1999) 300

## **Eidesstattliche Erklärung**

Die Habilitationsschrift wurde von mir selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel habe ich nicht benutzt. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen sind als solche kenntlich gemacht.

Zöschen, den 29.06.2000

Dr. Annette Reiche