

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)_ndimethacrylaten ((EG)_nDMA) mit $n = 3, 9$ und 23 ¹ sowie von Gelelektrolyten auf der Basis alternierender Copolymere aus Maleinsäureanhydrid (MAN) und Oligo(ethylenglykol)₄divinylether ((EG)₄DVE)^{2,3}. Die Gele wurden durch Photopolymerisation der Monomere in Gegenwart von zumeist (EG)₁₁DME als Weichmacher und dem Leitsalz LiCF₃SO₃ hergestellt.

Um die Polarität der auf (EG)_nDMA basierenden Elektrolyte zu erhöhen, wurden polare Comonomere wie Cyanomethylmethacrylat (CyMA)^{4,5}, Acrylnitril (AN)^{6,7} und Cyclocarbonatpropylmethacrylat (CPMA)¹⁶ in das Polymergerüst eingebaut bzw. polare Weichmacher verwendet, wie cyanethylierte Oligoethylenglykole ((EG)_nCN), Dicyanessigester von Ethylenglykolen (EG)_nDCA oder Propylencarbonat (PC)^{8,9}.

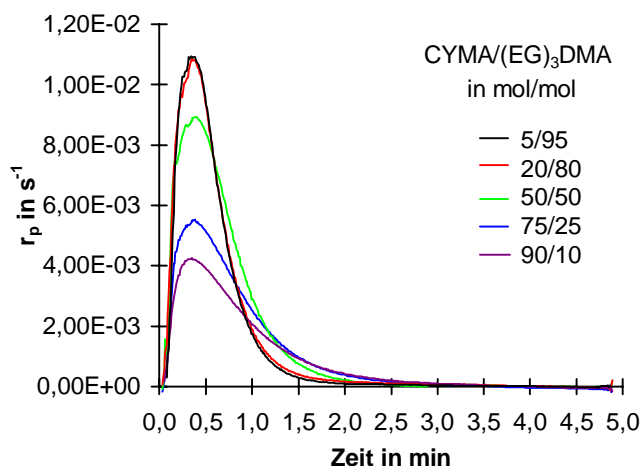
Die Variation der Zusammensetzung der Monomermischung hat grundlegenden Einfluß auf den Polymerisationsverlauf und auf die Struktur der gebildeten Gelelektrolyte. Strukturelle Aspekte wurden bei der Diskussion der elektrochemischen Eigenschaften von Gelelektrolyten in der Literatur bisher kaum berücksichtigt. 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)_nDMA in unterschiedlichen Weichmachern wurde im Differential-Scanning-Calorimeter (DSC) mit Photoaufsatz an Hand der frei werdenden Polymerisationswärme untersucht^{10,5}.

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 LiCF₃SO₃ führen zu einer Beschleunigung der Polymerisation¹⁰. Dagegen wurde in Gegenwart niedermolekularer Weichmacher mit niedriger Viskosität vielfach nur ein reduzierter Umsatz registriert, der aber durch thermische Nachpolymerisation vervollständigt werden konnte¹⁴.

**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) _n 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 Abbruchsreaktionen⁵.

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 $LiCF_3SO_3$ beschleunigt⁵.

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)₄DVE-Mischung zugesetzt. Raman-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß EtO(EG)₃MA über den gesamten Polymerisationsverlauf im konstanten Verhältnis statistisch in das Terpolymer eingebaut wird⁵.

Sol-Gel-Analysen ergaben, daß der Weichmacher (EG)₁₁DME 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)₂₃DMA mit polaren Comonomeren festgestellt (Abbildung 3-2). Dagegen kann der Effekt bei Verwendung von kurzkettigen (EG)_nDME und von Monomeren mit niedriger Ethylenoxid-Spacerlänge, wie (EG)₃DMA, vernachlässigt werden¹⁰. Auch bei Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE)-Gelen, polymerisiert in Gegenwart von mindestens 65 wt% (EG)₁₁DME ist der Weichmachereinbau vernachlässigbar klein.

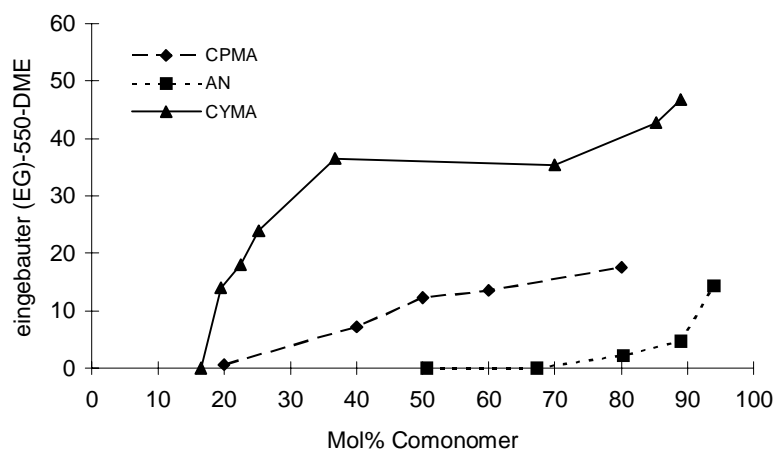


Abbildung 3-2
Einbau von (EG)₁₁DME in das Polymernetzwerk bei Copolymerisation von (EG)₂₃DMA mit verschiedenen polaren Monomeren, Ref. 8

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
- ρ 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 Phantommodells¹¹. 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)₃DMA bzw. (EG)₄DVE berechnet⁵.

Für Netzwerke auf Basis von Poly((EG)₂₃DMA), 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)₃DMA), hergestellt im kürzerkettigen Weichmacher¹. Generell erwiesen sich die untersuchten Netzwerke auf Basis von Poly((EG)_nDMA) bzw. von Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE) als relativ hoch vernetzt.

Tabelle 3-2

Überblick über M_c -Werte von extrahierten Netzwerken auf der Basis von Poly((EG)_nDMA), polymerisiert in Substanz und in Gegenwart unterschiedlicher Weichmachergehalte sowie 0,6 mol/kg LiCF₃SO₃ (Ref. 1), im Vergleich zu M_c -Werten von Netzwerken extrahierter Terpolymere, basierend auf MAN und (EG)₄DVE mit BVE oder EtO(EG)₃MA, die in Gegenwart von (EG)₁₁DME und 0,5 mol/kg LiCF₃SO₃ polymerisiert wurden (die Angabe des Termonomergehaltes in wt % bezieht sich jeweils auf $m_{\text{MAN+(EG)4DVE}}$, Ref.5

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

Steurich et al.^{12,13} 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).

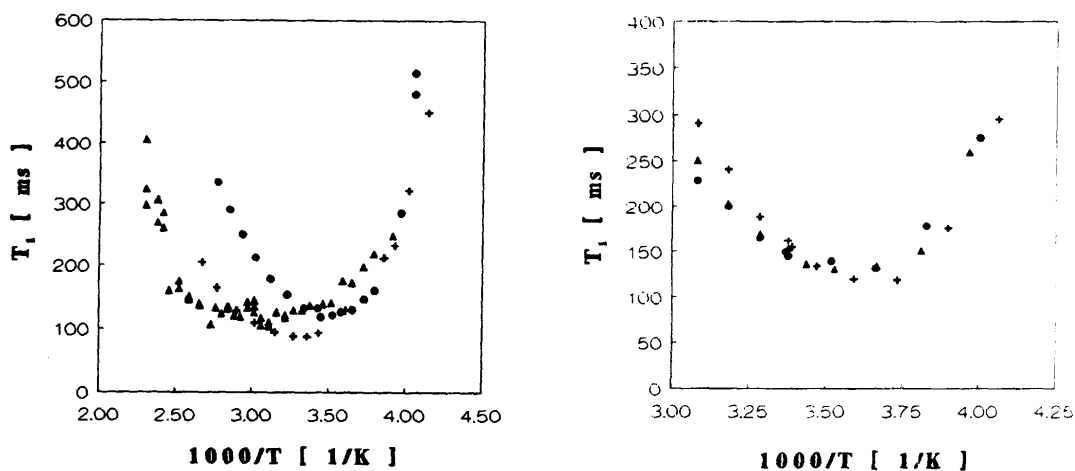


Abbildung 3-3

$^1H-T_1$ 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-

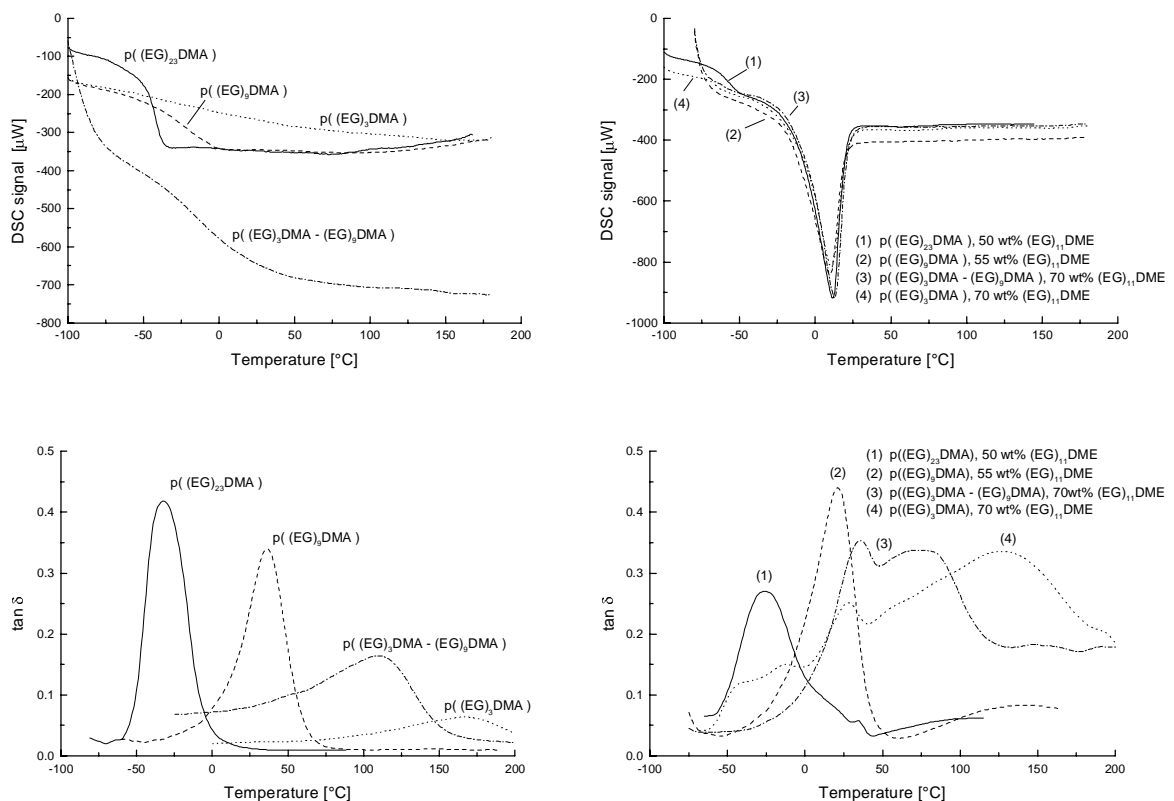
Spacerlänge mehr Weichmacher benötigt, um vergleichbare Leitfähigkeiten zu erhalten. Es wird geschlußfolgert, daß die Leitfähigkeit von Poly((EG)_nDMA)-Gelen weniger von der Vernetzungsdichte des Polymeren, sondern hauptsächlich von der Beweglichkeit des Weichmachers im Gel abhängig ist.

¹H-T₁-Relaxationszeitmessungen an Gelen auf der Basis von Poly((EG)₂₃DMA-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)_nDMA wurden Gelelektrolyte mit sehr unterschiedlichen thermischen Eigenschaften erhalten. So steigt die Glasübergangstemperatur der durch Substanzpolymerisation hergestellten poly((EG)_nDMA) 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)₁₁DME 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)_nDMA mit n = 3, 9 und 23
 a) Massepolymerisation b) polymerisiert in Gegenwart von (EG)₁₁DME und 0,6 mol/kg LiCF₃SO₃, 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)₄DVE) 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 werden¹.

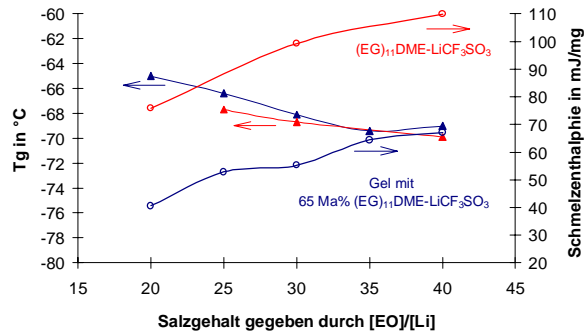


Abbildung 3-5

Schmelzenthalpien (●) und Glasübergangstemperaturen (▲) des flüssigen Elektrolyten von Poly[MAN-alt-(EG)₄DVE]-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 Comonomer¹ und die Gelelektrolyte auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE) (Tabelle 3-3)⁵.

Durch die Copolymerisation von $(EG)_3DMA$ mit CyMA⁵ bzw. durch Terpolymerisation von MAN und $(EG)_4DVE$ mit BVE bzw. EtO($EG)_3MA$ ⁵ 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^{1,5}.

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^{14,1,8}.

Tabelle 3-3

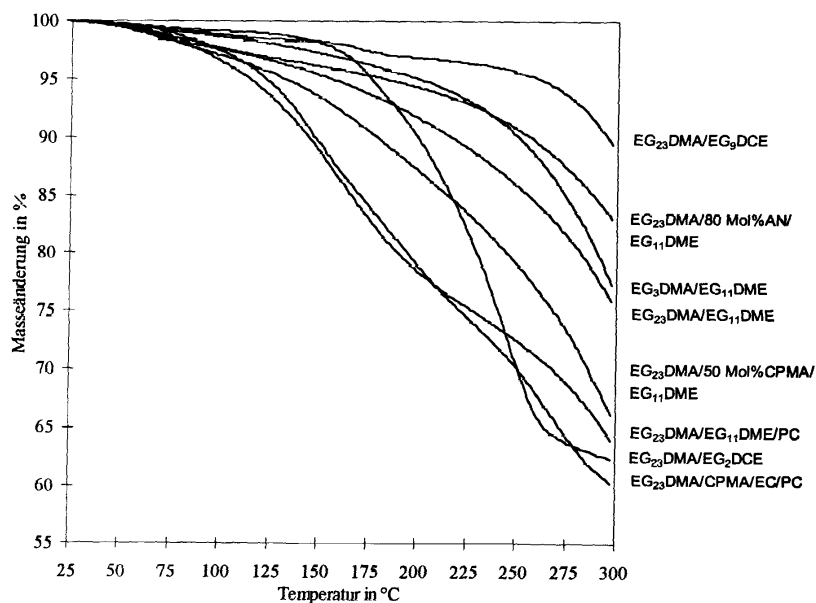
Übersicht über T_g und zugehöriger $\tan \delta_{\max}$ sowie Schmelztemperatur T_m (DMA) der Weichmacher-LiCF₃SO₃ Lösung sowie T_g des Polymeren bestimmt für Terpolymergele aus MAN und (EG)₄DVE mit den Termonomeren BVE bzw. EtO(EG)₃MA mit 75 wt% (EG)₁₁DME und 0,5 mol/kg LiCF₃SO₃, Ref. 5

Polymer	T_g in °C ($\tan \delta_{\max}$.) Weichmacher-LiCF ₃ SO ₃ Lösung	T_m in °C	T_g in °C ($\tan \delta_{\max}$.) Polymergerüst*
ohne Termonomer	-31 (0,27)	27	101 (0,52)
[BVE]/[(EG) ₄ 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) ₃ 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)₁₁DME - LiCF₃SO₃ - Lösung

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

Weiterhin konnte gezeigt werden, daß der Zusatz von (EG)(CN)₂ (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 LiPF₆ als Leitsalz scheint die thermische Stabilität zu verringern¹⁴.

**Abbildung 3-6**

Ergebnisse thermogravimetrischer Untersuchungen an Gelelektrolyten auf der Basis von (EG)₂₃DMA 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 ν_{SO_3} Streckschwingung bei $1030\text{--}1075\text{ cm}^{-1}$, die in Abhängigkeit von der Ionenassoziation charakteristisch aufspaltet, sowie die Li-O_x Ringschwingung bei 866 cm^{-1} und deren Intensität (verglichen mit der Intensität der ν_{CF_3} Schwingung), die Hinweise auf die Bildung symmetrischer LiO_x -Komplexe im Elektrolytsystem gibt^{15,16}. 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^{1,5,15,16}. 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 zurückzuführen¹⁷ (Abs. 2.2.2).

Für Lösungen von LiCF_3SO_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 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 LiCF_3SO_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) _n 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 ϵ deutlich über der des $(\text{EG})_{11}\text{DME}$ liegt¹⁴. Entsprechend wurden höhere Gehalte an freien Ionen festgestellt^{15,16} (Abbildung 3-7).

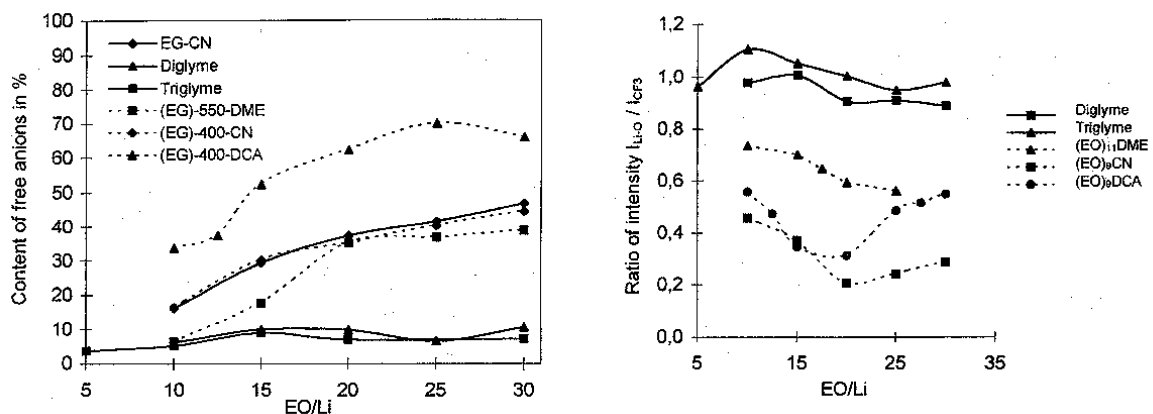


Abbildung 3-7

Gehalt freier Anionen und relative Intensität der LiO_x -Ringschwingung in verschiedenen Weichmacher- LiCF_3SO_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)₂₃DMA)-Basis im Vergleich zum flüssigen Elektrolyten einen deutlich höheren Grad an Ionenassoziation und kaum symmetrische LiO_x-Komplexe (Abbildung 3-8). Es wird angenommen, daß sich symmetrische LiO_x-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)₂₃DMA) 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)₁₁DME.

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_x-Komplexen bei (EG)₁₁DME-haltigen Gelen verzeichnet (Abbildung 3-8)¹. Für heterogene Gelelektrolytsysteme auch auf der Basis von Copolymeren des (EG)₃DMA mit CyMA¹ (nicht gezeigt) bzw. auf der Basis von Copolymeren des MAN mit (EG)₄DVE⁵ (Abbildung 3-11) wurden generell ein relativ hoher Gehalt an freien Anionen und an symmetrischen LiO_x-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.

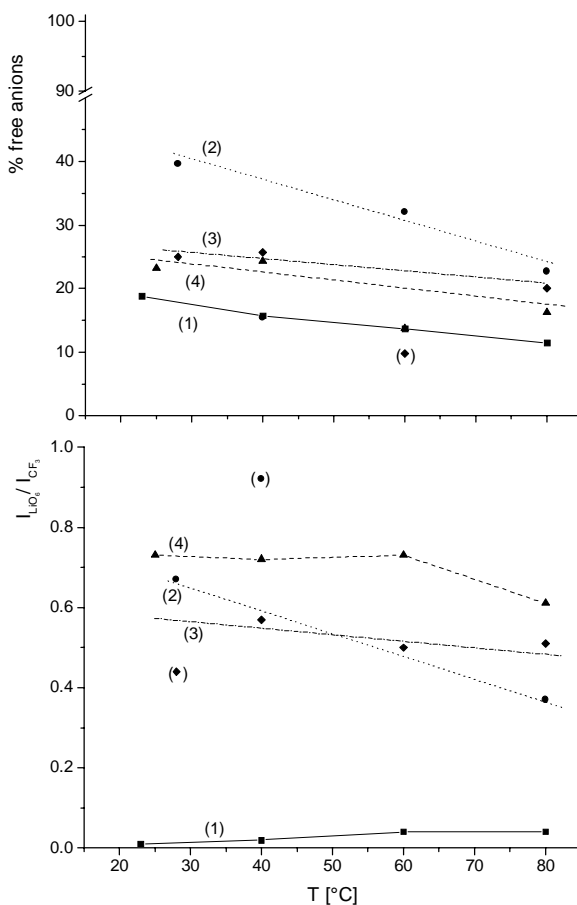


Abbildung 3-8

Ionenassoziation und Gehalt an symmetrischen LiO_x-Komplexen für Gelelektrolyte auf Basis von Poly((EG)_nDMA) mit unterschiedlichem Gehalt an (EG)₁₁DME, [EG]/[LiCF₃SO₃]=25, Ref. 1

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

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)^{5,16,19}.

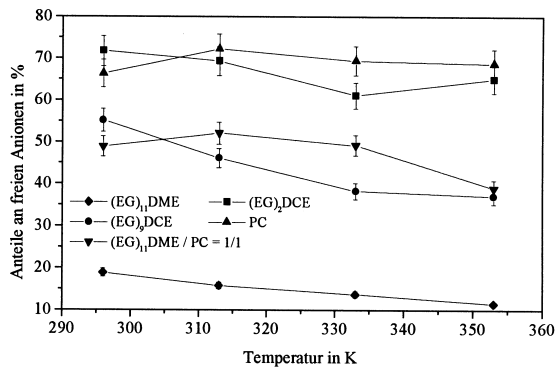


Abbildung 3-9

Anteile an freien Anionen in Gelelektrolyten auf Poly((EG)₂₃DMA)-Basis mit verschiedenen Weichmachern (50 wt%) in Abhängigkeit von der Temperatur, [EG]/ [LiCF₃SO₃] = 25, Ref. 19

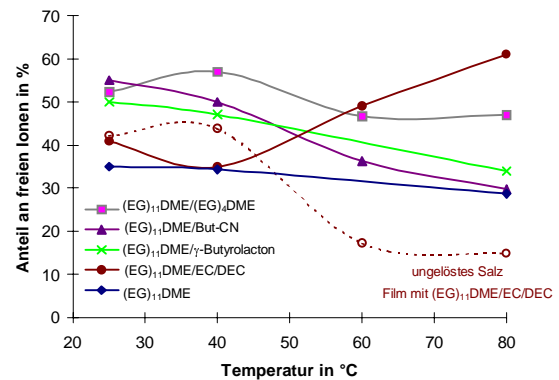
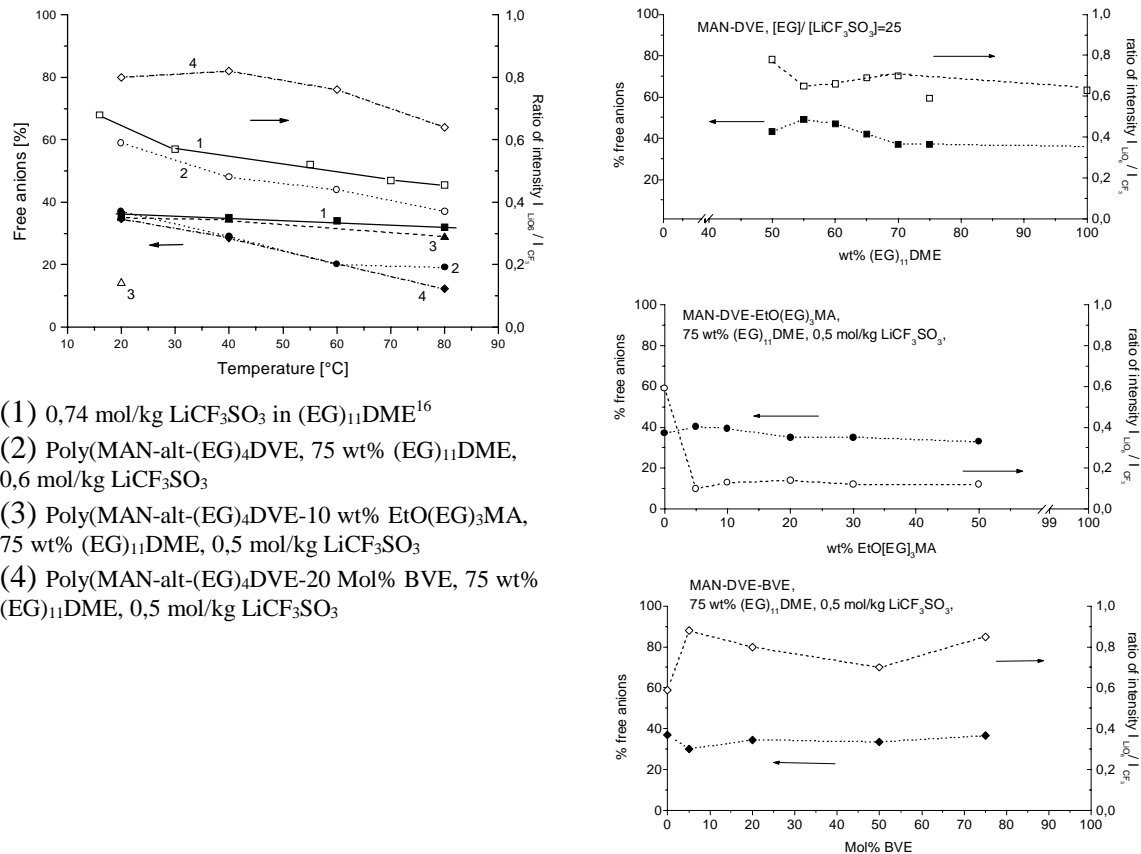


Abbildung 3-10

Anteile an freien Anionen in Gelelektrolyten, basierend auf Terpolymeren aus MAN und (EG)₄DVE mit 20 wt% EtO(EG)₃MA und 75 wt% Weichmachergemisch (1g/1g), Cl₂CF₃SO₃ = 0,5 mol/kg, Ref.5

Für Gelelektrolyte auf der Basis von Copolymeren des (EG)₂₃DMA mit AN, CyMA bzw. CPMA mit (EG)₁₁DME 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^{16,5}. Eine Wechselwirkung der Ladungsträger mit den funktionellen Gruppen des Polymeren konnte spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Jedoch wurde im Fall der Copolymerisation des (EG)₂₃DMA mit AN ein bevorzugter Einbau von AN in das Netzwerk mit steigender Salzkonzentration festgestellt¹³.

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)₁₁DME-haltige Gele auf der Basis von Poly((EG)₃DMA-co-CyMA)¹ oder für Gele auf Basis von Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE)² (Abbildung 3-11) ein geringerer Grad an Ionenassoziation ermittelt als für Poly((EG)₃DMA)-Gele (Abbildung 3-8). Bei Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE) Systemen zeigen zudem auch relativ unpolare Weichmachergemische aus (EG)₄DME und (EG)₁₁DME interessante Eigenschaften (Abbildung 3-10). Für Gele auf der Basis von Poly(MAN-alt-(EG)₄DVE) wurde eine geringe Verschiebung der ν(C=O) Bande des MAN bei 1841 cm⁻¹ („in phase“) und der kombinierten Ringschwingung +δ(C-H) bei 1860 cm⁻¹ um 6 bzw. 4 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen mit steigender Salzkonzentration IR-spektroskopisch detektiert⁵, die als Hinweis für Wechselwirkungen der Ladungsträger mit dem Polymeren angesehen wird.

**Abbildung 3-11**

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

Bei heterogenen Gelelektrolytsystemen auf Basis von Terpolymeren des MAN und (EG)₄DVE mit EtO(EG)₃MA 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_x-Bande bei Einbau der Termonomere ins Netzwerk. Diese steigt im Fall des Einbaus von BVE stark an und fällt bei Einbau von EtO(EG)₃MA deutlich ab (Abbildung 3-11). Während BVE an Stelle von (EG)₄DVE alternierend in das Netzwerk eingebaut wird, erfolgt der Einbau von EtO(EG)₃MA 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)₃MA 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)^{2,5}.

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

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