CH 640 670 A5

(19) SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: H 01 M 4/60

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11) 640 670

(21) Gesuchsnummer: 4069/79

(22) Anmeldungsdatum: 01.05.1979

(30) Priorität(en): 01.05.1978 US 901506

(24) Patent erteilt: 13.01.1984

(45) Patentschrift veröffentlicht: 13.01.1984

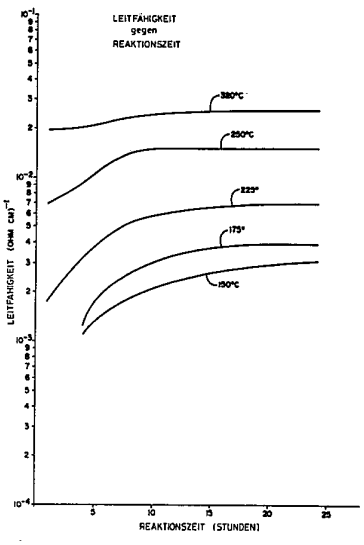
(73) Inhaber:
Medtronic, Inc., Minneapolis/MN (US)

(72) Erfinder:
Gary M. Phillips, West St. Paul/MN (US)

(74) Vertreter:
Bugnion S.A., Genève-Champel

(54) Verfahren zur Herstellung eines Kathodenmaterials.

(57) Ein Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen mit verbesserter Leitfähigkeit wird dadurch erhalten, dass ein Polyvinylpyridin mit Jod gemischt und diese Mischung dann in einen Behälter eingeschlossen und auf wenigstens 225°C erhitzt wird. Das erhaltene Kathodenmaterial besitzt ein Molverhältnis von PVP-Polymeres : Jod von wenigstens 2:1 und eine Leitfähigkeit bei 37°C von wenigstens $1{,}5 \times 10^{-3}$ $(OHM.cm)^{-1}$.



PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Kathodenmaterials mit verbesserter Leitfähigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyvinylpyridin (PVP) mit Jod gemischt und diese Mischung dann in einen Behälter eingeschlossen und auf wenigstens 225 °C erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyvinylpyridin das Poly-2-vinylpyridin (P2VP) verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyvinylpyridin das Poly-4-vinylpyridin (P4VP) verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung aus Poly-2-vinylpyridin und Poly-4-vinylpyridin verwendet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung auf Temperaturen zwischen 225 und 320 °C während einer bis maximal 8 Stunden erhitzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der nach der Erhitzung erhaltenen Masse weiteres Jod zugesetzt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der erhitzten Masse weiteres Jod in einer Menge bis zu einem Molverhältnis Jod: Polymeres im Endprodukt von wenigstens 20:1 zugesetzt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Jodzusatz bei Raumtemperatur erfolgt.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung mit einem Molanteil von n J_2, wobei n wenigstens 1 ist, verwendet wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, 2 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Mischung von P2VP · n J_2, wobei n höchstens 3,3 ist, verwendet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Masse auf eine Dichte von 4,7 g/cm³ verdichtet wird.

12. Kathodenmaterial, hergestellt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Molverhältnis PVP-Polymeres: Jod von wenigstens 2:1 und eine Leitfähigkeit bei 37 °C von wenigstens $1{,}5 \times 10^{-3}$ (OHM. · cm)$^{-1}$.

Die Erfindung betrifft ein Kathodenmaterial mit verbesserter Leitfähigkeit für elektrochemische Zellen, insbesondere ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Elektrische Batterien, und zwar solche vom Lithium/Jod-Typ, welche auch als Feststoffzellen bezeichnet werden, besitzen ein Kathodenmaterial aus Jod und einem Jod enthaltenden Ladungsüberträger. Derartige Ladungsüberträger werden oft einfacher als Komplexe oder auch als Donor-Acceptor-Verbindungen bezeichnet. Das Jod in einer solchen Kathode reagiert elektrochemisch mit der Lithium-Anode, wobei eine bestimmte Spannung entsteht. Diese Reaktion bewirkt ein Lithium-Jod-Elektrolyt zwischen der Anode und der Kathode. Die Ladungsüberträger-Donorverbindung besteht üblicherweise aus einem Polyvinylpyridin (PVP), wie Poly-2-vinylpyridin (P2VP) oder Poly-4-vinylpyridin (P4VP). Zusätzliche Mengen an freiem Jod, d.h. überschüssiges Jod, welches nicht mit der Ladungsüberträger-Donorverbindung verbunden ist, wird üblicherweise als Teil des Kathodenmaterials zugesetzt, um ein Jod-«Reservoir» für die Batterie während ihrer Entladung zu erhalten. Dieses zusätzliche Jod erhöht die nützliche Lebensdauer der Batterie.

Die bisher verwendeten PVP/Jod-Kathodenmaterialien, etwa auf der Basis von P2VP und bzw. oder P4VP, zeigten jedoch eine Leitfähigkeit, welche bei Zusatz verhältnismässig grosser Mengen an Jod zu dem Komplex merklich abnahm. Solche Jodmengen werden nachstehend als Jodüberschuss bezeichnet. Als Folge davon hat diese Abnahme in der Leitfähigkeit des Kathodenmaterials die Menge an Jod begrenzt, welche davon derartigen Kathodenmaterialien zugesetzt werden konnte, ohne die Leitfähigkeit dieses Materials unter eine gebräuchlichen Wert abzusenken. Dadurch hatten aber die PVP-Kathodenmaterialien, welche bisher zur Verfügung standen, keine so hohe Energiedichte, wie es theoretisch von einem solchen auf Jod basierenden System zu erwarten war. Diese Tatsache ist besonders wichtig bei Anwendungen in implantierbaren medizinischen Geräten, wie Herzschrittmacher beispielsweise.

Zweck der Erfindung ist daher die Schaffung eines PVP/Jod-Kathodenmaterials, insbesondere auf der Basis von P2PV und bzw. oder P4VP, mit merklich höherer Leitfähigkeit, als es bisher möglich war. Hierzu gehörte die Herstellung eines brauchbaren Kathodenmaterials mit einem viel höheren Jodgehalt im Endprodukt mit einem Molverhältnis von 20:1 oder mehr an Jod in einer P2VP- und bzw. oder PAVP-Donorverbindung. Dadurch würden höhere Energiedichten und eine längere Lebensdauer mittels dieses verbesserten Kathodenmaterials erzielt werden.

Die Bezeichnung «Molverhältnis» definiert die Anzahl der Mole Jod (J_2) zum Formelgewicht des Vinylpyridin der Ausgangsmischung. Eine Mischung beispielsweise, welche zu Anfang 508 g J_2 und 10,5 g PVP enthält, würde ein Molverhältnis n von 20:1 aufweisen und wird nachstehend mit PVP · 20 J_2 bezeichnet. Der «Molenbruch» ist in gleicher Weise definiert als $n/n+1$ entsprechend dieser Nomenklatur.

In der nachfolgenden Beschreibung bedeutet die Bezeichnung «Komplex» jede Einzelphase Jod und Donorverbindung. Die Bezeichnung «Kathodenmaterial» betrifft ein Material aus einem «Komplex» und kann einen Jodüberschuss enthalten, welcher als Feststoffphase vorliegt.

Das Herstellungsverfahren für ein derartiges Kathodenmaterial mit verbesserter Leitfähigkeit ist erfindungsgemäss dadurch gekennzeichnet, dass ein Polyvinylpyridin (PVP) mit Jod gemischt und diese Mischung dann in einem Behälter eingeschlossen und auf wenigstens 225 °C erhitzt wird.

Dabei kann als PVP das P2VP oder das P4VP oder auch eine Mischung dieser beiden PVP verwendet werden.

Bei einer Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird überschüssiges Jod nach der Erhitzung zugegeben. Dieser Jodzusatz kann bei Raumtemperatur erfolgen, und zwar in einer Menge, dass ein Molverhältnis im Endprodukt von 20:1 oder höher erzielt werden kann. Man kann auf diese Weise ein Molverhältnis im Endprodukt von 40:1 erhalten, jedoch sind geringere Mengen ebenfalls verwendbar.

Bei einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens kann dieses in einem Schritt durchgeführt werden, indem gleich zu Anfang die endgültige Jodmenge eingesetzt wird. Dabei werden die entsprechenden Einsatzmengen an P2VP oder P4VP und Jod einfach zusammengemischt und auf eine Temperatur von über 225 °C erhitzt.

In den beigefügten graphischen Darstellungen zeigt Fig. 1 die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Reaktionszeit für ein P2VP-Kathodenmaterial bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen.

Fig. 2 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem Molenbruch J_2 und dem Molverhältnis J_2 bei P2VP-Kathodenmaterialien bei den angegebenen Reaktionstemperaturen während einer Reaktionszeit von 4 Stunden.

Fig. 3 zeigt die Leitfähigkeit gegenüber der reziproken Temperatur bei Kathodenmaterialien aus P2VP- und P4VP-Donorverbindungen (PVP · 3,3 J_2), hergestellt bei den verschiedenen angegebenen Temperaturen während einer Reaktionszeit von 4 Stunden.

Fig. 4 zeigt die gelieferte Spannung gegenüber der Kapazität in Amp. Stunden einer Batterie mit einem erfindungsgemäss hergestellten P2VP-Kathodenmaterial.

Fig. 5 zeigt die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Herstellungstemperatur für P2VP · 3,3 J_2-Kathodenmaterialien nach Fig. 1, wobei die Reaktionszeit jedes Mal angegeben ist.

Die Erfindung ergibt sich am besten aus der graphischen Darstellung nach Fig. 1, welche die Leitfähigkeit (gemessen bei 37 °C) von Mischungen mit einem Molverhältnis von P2VP · 3,3 J_2 zeigt, die auf verschiedene Temperaturen während verschiedener Reaktionszeiten zur Herstellung eines Kathodenmaterials erhitzt wurden. Dieses Erhitzen erfolgte in einem geschlossenen Behälter. Daraus ergibt sich, dass eine Erhitzung auf 175 °C eine Leitfähigkeit von nicht höher als ungefähr 4×10^{-3} (OHM · cm)$^{-1}$ ergab, und zwar unabhängig, wie lange die Erhitzung stattfand. Andererseits ergab die Erhitzung einer Mischung auf 225 °C einen Komplex mit einer Leitfähigkeit bei 37 °C von etwa 7×10^{-3} (OHM · cm)$^{-1}$. Eine Erhitzung auf höhere Temperaturen ergab Kathodenmaterialien mit höheren Leitfähigkeiten.

Fig. 1 zeigt auch, dass geringe Erhitzungszeiten erforderlich sind, um verbesserte Leitfähigkeit zu erzielen, wenn die Reaktionstemperatur auf über etwa 225 °C bei der Herstellung der Kathodenmaterialien erhöht wird. Es ist daher eine bestimmte Mindestzeit an Erhitzung oder Umsetzung erforderlich, was von der Erhitzungs- oder Reaktionstemperatur bei der Herstellung abhängt.

P2VP · 3,3 J_2-Materialien, welche durch Erhitzung der Bestandteile zusammen mit dem Jodüberschuss auf etwa 225 °C hergestellt wurden, ergaben die gleichen Kathodenmaterialien wegen ihrer hohen Leitfähigkeiten.

Andere Molverhältnisse an Jod, gemischt mit P2VP-Donorverbindung, verhalten sich in gleicher Weise, d.h. liefern nach Erhitzung über etwa 225 °C eine höhere Leitfähigkeit, wie es in Fig. 2 dargestellt ist. Das Molverhältnis soll jedoch wenigstens 1:1 betragen. In Fig. 2 ist die Leitfähigkeit bei 37 °C von Kathodenmaterialien mit verschiedenen Molverhältnissen n bei P2VP · n J_2 unter unterschiedlichen Herstellungs- oder Reaktionstemperaturen wiedergegeben. Hieraus ergibt sich, dass für ein bestimmtes Molverhältnis, beispielsweise von 3,3, die Leitfähigkeit höher ist, wenn höhere Herstellungstemperaturen angewandt werden. Es wird angestrebt, dass das Kathodenmaterial eine Leitfähigkeit von mehr als etwa $1,5 \times 10^{-3}$ (OHM · cm)$^{-1}$ besitzt und dass das Molverhältnis wenigstens 12:1 beträgt. Dies kann leicht erreicht werden bei Temperaturen von 225 °C oder höher.

P4VP-Donorverbindungen verhalten sich gleich wie P2VP-Donorverbindungen. Dies zeigt Fig. 3, worin Leitfähigkeiten von Kathodenmaterialien mit einem Molverhältnis von 3,3:1 wiedergegeben sind, die aus P2VP- und P4VP-Donorverbindungen während 4 Stunden Reaktionszeit bei 150 °C und 320 °C hergestellt wurden. Hierbei sind die Leitfähigkeiten gegen die reziproke Temperatur aufgetragen, um ihre relativen Aktivierungsenergien zu zeigen. Die obere 320 °C-Linie und die obere 150 °C-Linie betreffen P2VP, während die entsprechenden unteren Linien für P4VP gelten. Die P2VP- und P4VP-Komplexe, welche bei 150 °C hergestellt wurden, besitzen ähnliche Neigungen, jedoch unterschiedliche absolute Leitfähigkeiten. Dies zeigt, dass ihr Leitfähigkeitsmechanismus etwa derselbe ist und dass die Unterschiede in der Leitfähigkeit wahrscheinlich auf die inneren Eigenschaften dieser Polymere zurückzuführen sind. Wenn die Kathodenmaterialien jedoch bei 320 °C hergestellt werden, sind die Neigungen und die absoluten Leitfähigkeiten sehr ähnlich. Durch die Erfindung wird somit auch eine Leitfähigkeitsverbesserung bei P4VP-Kathodenmaterial erzielt, welche vergleichbar ist mit P2VP-Vergleichsmaterialien. Alle diese Werte zeigen, dass sich P2VP- und P4VP-Materialien gleich im Sinne der Erfindung verhalten.

Wie bereits erwähnt, können auch Mischungen von P2VP- und P4VP-Donormaterialien verwendet werden. So wurde beispielsweise eine Mischung gleicher Teile von P2VP und P4VP verwendet zur Herstellung eines Kathodenmaterials mit einem Molverhältnis von 3,3:1. Dieses Material wurde auf 320 °C während 4 Stunden erhitzt und hatte eine Leitfähigkeit von $1,15 \times 10^{-2}$ (OHM · cm)$^{-1}$.

Eine hohe Leitfähigkeit in diesem Kathodenmaterial ist erforderlich, weil, wie bereits erwähnt, hohe Zusatzmengen an Jod, die dem Material zugegeben werden, dessen Leitfähigkeit herabsetzen. Durch Erzielung einer hohen ursprünglichen Leitfähigkeit in dem Material können nachher grössere Mengen an Jod hinzugegeben werden, ohne dass die endgültige Leitfähigkeit des erhaltenen Materials auf einen unerwünscht niedrigen Wert absinkt. Mit hohen Molverhältnissen kann man eine Leitfähigkeit von 10^{-3} (OHM · cm)$^{-1}$ oder mehr bei Anwendung der Erfindung beibehalten, wobei gleichzeitig auch eine wesentlich verbesserte Energiedichte zu erzielen ist, als es bisher möglich war.

Wie Fig. 4 zeigt, liefert ein Kathodenmaterial mit einem Molverhältnis von P2VP · 20 J_2, welches erfindungsgemäss hergestellt und in einer Batterie mit Lithium-Anode geprüft wurde, etwa 90% der stöchiometrischen Kapazität bei einer Grenzspannung von 2,0 Volt. Dieses Kathodenmaterial wurde hergestellt durch Erhitzen einer Mischung von P2VP · 3,3 J_2 auf 300 °C während etwa 4 Stunden in einem geschlossenen Glasbehälter. Nach Abkühlung wurde überschüssiges Jod zu dem Material hinzugesetzt bis zu einem Molverhältnis von P2VP · 20 J_2 im Endprodukt.

Erfindungsgemäss hergestellte Zellen mit einem Molverhältnis von 20:1 aus P4VP-Ausgangsmaterialien zeigten gleiche Eigenschaften wie Zellen aus P2VP-Ausgangsmaterialien, welche nach der Erfindung hergestellt wurden. Beispielsweise hatte eine P4VP-Zelle eine Ausgangsklemmenspannung von 2,74 Volt, verglichen mit 2,78 Volt bei einer P2VP-Zelle. Bei einer Belastung von 10 kOhm hatte die P4VP-Zelle eine Spannung von 2,65 Volt während eine vergleichbare P2VP-Zelle eine Spannung von 2,6 Volt hatte. Dieses Fehlen wesentlicher Unterschiede zwischen diesen Zellen zeigt, dass die P4VP-Zellen die gleiche Leistungsverbesserung wie die P2VP-Zellen zeigen, wenn sie erfindungsgemäss hergestellt werden.

Die Möglichkeit, verhältnismässig grosse Mengen an überschüssigem Jod in besser leitfähige Materialien aus PVP-Polymeren und Jod hinzuzugeben, ist ein wesentlicher Vorteil der Erfindung vom Standpunkt der Energiedichte aus, wie bereits erwähnt.

Es gibt zwei Wege, um den Jodüberschuss in das Material einzubringen. Die erste und gegenwärtig am meisten bevorzugte Möglichkeit besteht darin, dass PVP-Polymere mit einer verhältnismässig geringen Menge an Jod zu vermischen, beispielsweise in einem Molverhältnis von 3,3 oder weniger, jedenfalls genug, um ein einfaches Kathodenmaterial mit nur einem kleinen oder überhaupt keinem Jodüberschuss zu bilden. Wie vorher beschrieben, wird diese Mischung über etwa 225 °C während einer vorbestimmten Zeitdauer erhitzt, welche von der Reaktionstemperatur abhängt, wodurch ein Material mit verbesserter Leitfähigkeit erhalten wird. Wie Fig. 1 zeigt, liefert die Erhitzung eines Materials mit einem Molverhältnis von 3,3 auf 225 °C bis 320 °C während etwa einer Stunde schon ein solches verbessertes Material. Eine Reaktionszeit von 8 Stunden erscheint dagegen zweckmässig, um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten. Allerdings können auch längere Reaktionszeiten angewandt werden. Hierauf wird eine zusätzliche Menge an Jod bei jeder beliebigen Temperatur zugesetzt, d.h. bei Raumtemperatur oder auch darüber, um einen bestimmten Mengenüberschuss in dem Endprodukt des Kathodenmaterials zu erhalten.

Mit dieser Ausführungsform der Erfindung wird ein hoch leitfähiges Material hergestellt aus P2VP, P4VP oder Mischungen hiervon, d.h. P2VP · n J_2 und bzw. oder P4VP · n J_2, wobei das Molverhältnis n zwischen 1 und 3,3 liegen kann. Ein bevorzugter Wert für n ist 3,3 im Falle von P2VP und Jod. Eine solche bevorzugte Zusammensetzung, hergestellt nach der Erfindung, besitzt eine Leitfähigkeit in der Grössenordnung von 4×10^{-3} (OHM · cm)$^{-1}$ oder höher. Erforderlichenfalls kann auch noch mehr Jod zugesetzt werden.

Diese hohe Leitfähigkeit in Kathodenmaterialien, welche nach der ersten Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurden, zeigt wiederum Fig. 1. Dabei sind auch die praktischen Parameter von Zeit und Temperatur für die Ausführung der Erfindung angegeben. Mehrere Proben von Kathodenmaterialien aus P2VP · 3,3 J_2 wurden in verschlossenen Behältern bei verschiedenen Temperaturen zwischen über 150 °C und 320 °C und unterschiedlichen Reaktionszeiten von einer Stunde bis 24 Stunden behandelt. Dabei sind die Materialien mit einem Molverhältnis von 3,3:1 in dieser Figur dargestellt. Wie aber bereits erwähnt, auch andere Molverhältnisse sind erforderlichenfalls möglich.

Wie sich aus dieser Fig. 1 ergibt, zeigten die Proben, welche auf 250 °C während wenigstens 8 Stunden erhitzt wurden, nach Abkühlung und Messung bei 37 °C eine Leitfähigkeit in der Grössenordnung von 10^{-2} (OHM · cm)$^{-1}$ oder mehr. Andererseits kann die Reaktionszeit bei einer Erhitzung auf 320 °C auf eine Grössenordnung von einer Stunde oder dergleichen abgekürzt werden, um bei 37 °C eine Leitfähigkeit in der Grössenordnung von 10^{-2} (OHM · cm)$^{-1}$ zu erreichen. Die Temperatur von 37 °C, bei welcher die Leitfähigkeit der beschriebenen Proben durchgeführt wurde, war rein willkürlich gewählt. Die Messungen der Leitfähigkeit dieser Materialien können auch bei anderen Temperaturen durchgeführt werden, solange diese Temperaturen für Vergleichszwecke zwischen den einzelnen Proben geeignet sind.

Eine Erhitzung auf Temperaturen über 350 °C zeigte keinen weiteren Nutzen hinsichtlich der Erzielung einer hohen Leitfähigkeit gemäss der Erfindung. Fig. 5 zeigt diese Tatsache bei denselben Proben, wie sie für Fig. 1 verwendet wurden. In Fig. 5 ist die Leitfähigkeit der Proben bei 37 °C gegen die Temperatur aufgetragen, woraus sich ergibt, dass es eine wirksame Maximaltemperatur gibt, bei welcher alle Werte der Proben zusammenlaufen. Diese Maximaltemperatur liegt in der Grössenordnung von etwa 325 bis 350 °C. Vom praktischen Standpunkt aus ist daher eine Erhitzung auf Temperaturen über diesen Wert ohne jeden weiteren Nutzen.

Wie Fig. 3 weiterhin zeigt, können auf P4VP basierende Verbindungen über den selben Temperaturbereich hergestellt werden wie die Verbindungen auf P2VP-Basis.

Nach Abkühlung auf Raumtemperatur im Anschluss an die Herstellung ist die hohe Leitfähigkeit von P2VP-, P4VP- oder gemischten P2VP-/P4VP-Kathodenmaterialien mehr oder weniger fliessend, was von der Menge an enthaltendem Jod und von der Temperatur abhängt, auf welche erhitzt wurde.

Zur Herstellung eines Kathodenmaterials hoher Energiedichte ist es nur notwendig, zusätzliches Jod den vorstehend beschriebenen Materialien zuzusetzen. Hierzu wird vorzugsweise das Jod in eine für diesen Zweck geeignete Pulverform gemahlen. Es können erhöhte Temperaturen angewandt werden, jedoch ist dies nicht notwendig. Die Menge an Jod wird ausgewählt nach dem erwünschten Molverhältnis des Endproduktes bezüglich des P2VP- und bzw. oder P4VP-Gehaltes. Bei Batterien für implantierbare medizinische Geräte ist es vorteilhaft, wenn dieses Molverhältnis im Endprodukt wenigstens in der Grössenordnung von 12:1 liegt.

Bei Verwendung eines erfindungsgemäss hergestellten P2VP · 3,3 J_2-Materials mit einer Leitfähigkeit über 10^{-2} (OHM · cm)$^{-1}$ und in fliessfähiger Form wird beispielsweise gepulvertes Jod in so ausreichender Menge hinzugegeben, dass als Endprodukt ein Material mit einem Molverhältnis von 20:1 erhalten wird. Das entstandene Kathodenmaterial besitzt eine Konsistenz wie feuchter Sand und ist von dunkler Färbung. Es wurde auf eine Dichte von etwa 4,7 g/cm^3 zusammengedrückt und in einer Batterie verwendet.

Bei der zweiten Ausführungsform der Erfindung wird hoch leitfähiges Kathodenmaterial mit verschiedenen Molverhältnissen an Jod dadurch hergestellt, dass einfach der gewünschte Anteil an Jod im Endprodukt in den Erhitzungsbehälter mit dem PVP-Polymer gegeben, dieser Behälter verschlossen und auf eine Temperatur von über 225 °C während einer Zeitdauer erhitzt wird, die von der gewählten Reaktionstemperatur abhängt.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Leitfähigkeit verschiedener Proben eines Kathodenmaterials mit einem Molverhältnis von 20:1, die nach der einen oder anderen Ausführungsform der Erfindung hergestellt wurden. Die Umsetzung erfolgte dabei während 4 Stunden bei 320 °C.

Die ersten vier Kathodenmaterialien wurden nach der ersten Ausführungsform in einem zweistufigen Verfahren hergestellt unter Einsatz von Molverhältnissen zwischen 1:1 und 6,2:1 und von Zusatz von weiterem Jod bis zu einem Molverhältnis von 20:1 im Endprodukt.

Die Tabelle enthält auch Angaben über eine nach der zweiten Ausführungsform der Erfindung hergestellte Probe, d.h. wobei zu Anfang ausreichend Jod zugesetzt wurde, um im Endprodukt des Kathodenmaterials ein Molverhältnis von 20:1 zu erzielen. In jedem Fall zeigt die Tabelle, dass alle Proben Leitfähigkeiten zwischen 1,2 und $2,1 \times 10^{-3}$ (OHM · cm)$^{-1}$ aufwiesen.

Tabelle

Einsatzmolverhältnis J_2:P2VP	Leitfähigkeit von P2VP · 20 J_2-Endprodukten bei 37 °C in (OHM · cm)$^{-1}$
1:1	$1,25 \times 10^{-3}$
2,1:1	$1,39 \times 10^{-3}$
3,3:1	$1,75 \times 10^{-3}$
6.2:1	$2,05 \times 10^{-3}$
20:1	$1,56 \times 10^{-3}$

Beispiele von PVP, welche zur praktischen Ausführung der Erfindung verwendet werden können, werden nachfolgend beschrieben. PVP aus anderen Herkünften kann selbstverständlich auch in zufriedenstellender Weise eingesetzt werden.

P2VP kann wie folgt hergestellt werden:

2 g Benzoylperoxyd werden in 200 g frisch destilliertem 2-Vinylpyridin gelöst. Es werden dann 400 ml Wasser hinzugesetzt, und die Mischung wird während einer Stunde mit Stickstoff durchgespült. Bei fortwährendem Einleiten von Stickstoff wird die Mischung dann auf 85 °C unter Rühren erhitzt und bei dieser Temperatur während 2 Stunden gehalten. Die organische Phase wird dick und nimmt während dieser Zeit eine braune Farbe an. Die Mischung wird abgekühlt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über Nacht bei 60 °C in einem Vakuumofen getrocknet. Der Rückstand wird zu einer feinen Körnung gemahlen und bis zu einem konstanten Gewicht bei 60 °C im Vakuumofen getrocknet. Ausbeute: 162 g (= 81%) Poly-2-vinylpyridin (P2VP).

Dieses Produkt besitzt gemäss Analyse durch Gel-Chromatographie ein mittleres Molekulargewicht von 555,000.

Dieses P2VP ist auch im Handel erhältlich.

P4VP kann wie folgt hergestellt werden:

Frisch destilliertes 4-Vinylpyridin wird während einer Stunde mit Stickstoff durchgespült. Dieses 4-Vinylpyridin wird dann unter Rühren und fortgesetzter Stickstoffeinleitung auf 160 °C erhitzt und bei dieser Temperatur während 90 Minuten gehalten. Der Inhalt des Reaktionsgefässes wird während dieser Zeit dunkel und dickflüssig, bis das Rühren nur noch sehr schwierig durchgeführt werden kann. Das Umsetzungsprodukt wird dann noch warm in einen Lagerbehälter gefüllt und dicht verschlossen.

Dieses Produkt besitzt nach einer Analyse durch Gel-Chromatographie flüchtige Anteile, wahrscheinlich Monomeres, von 34% und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 6,000 (einschliesslich Monomeres). Auch P4VP kann im Handel erhalten werden.

Fig. 1

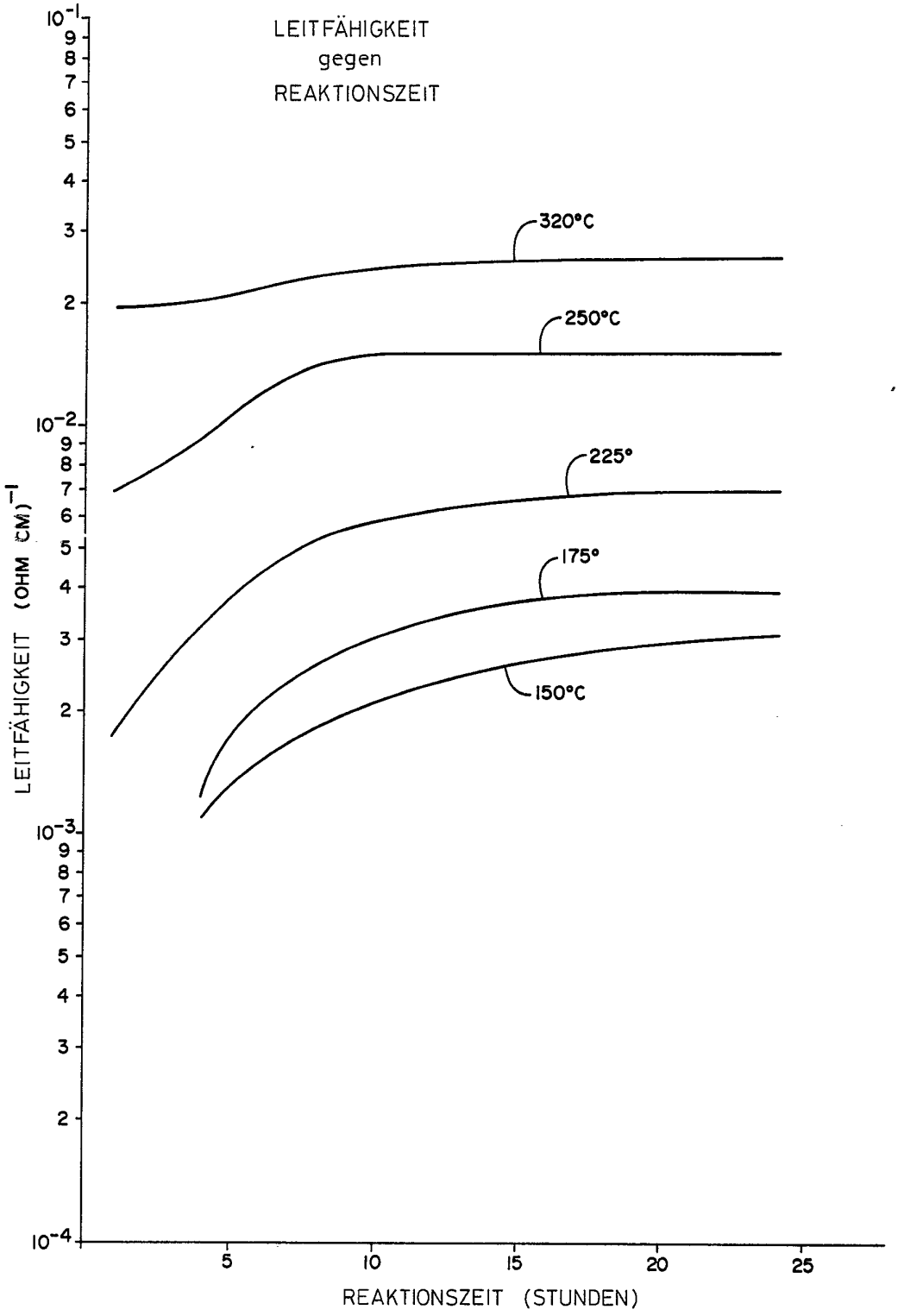

LEITFÄHIGKEIT
gegen
REAKTIONSZEIT
LEITFÄHIGKEIT (OHM CM)$^{-1}$
10^{-1}
9
8
7
6
5
4
3
2
10^{-2}
9
8
7
6
5
4
3
2
10^{-3}
9
8
7
6
5
4
3
2
10^{-4}
320°C
250°C
225°
175°
150°C
5
10
15
20
25
REAKTIONSZEIT (STUNDEN)

Fig. 2

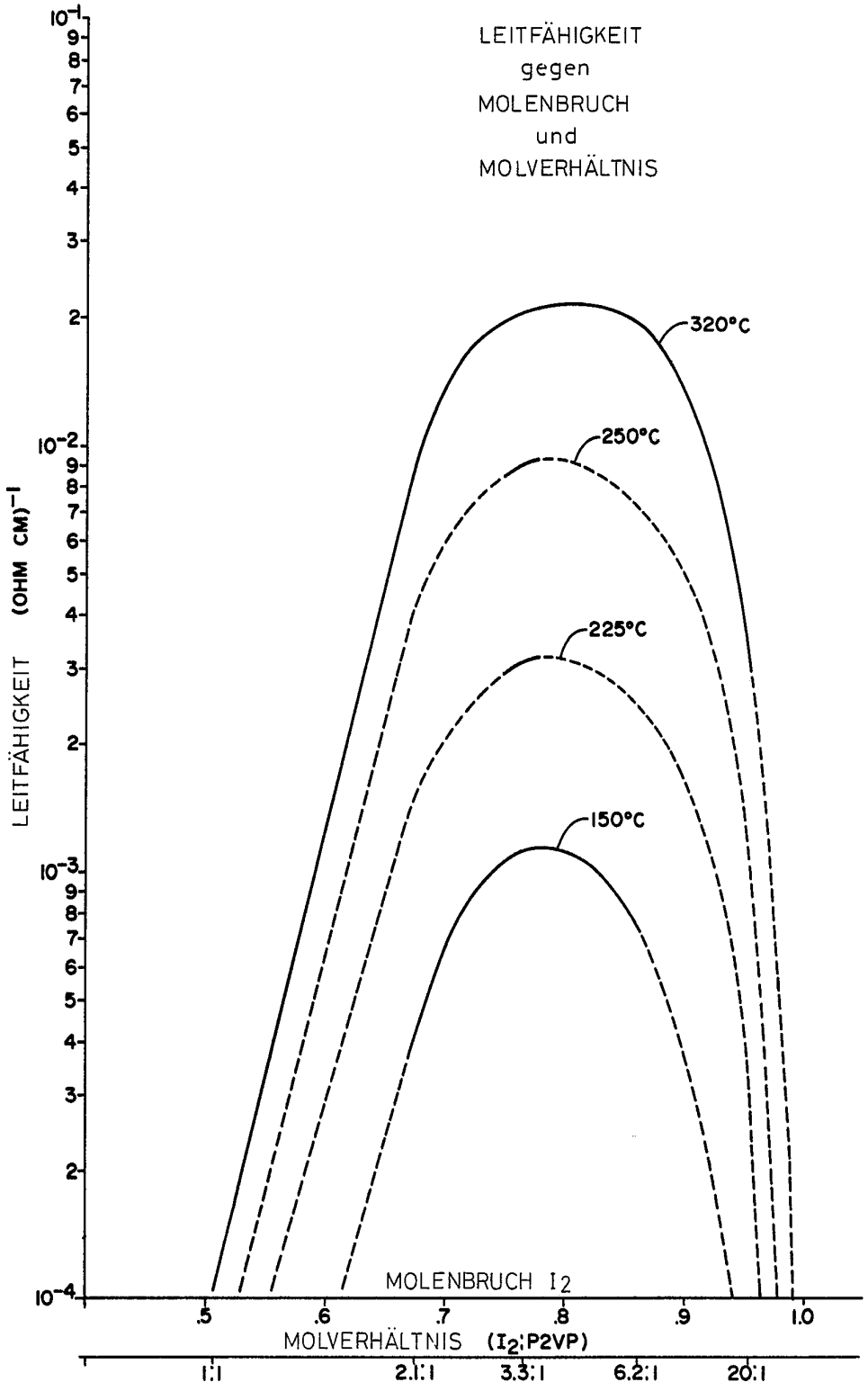

LEITFÄHIGKEIT
gegen
MOLENBRUCH
und
MOLVERHÄLTNIS
LEITFÄHIGKEIT (OHM CM)⁻¹
320°C
250°C
225°C
150°C
MOLENBRUCH I2
.5
.6
.7
.8
.9
1.0
MOLVERHÄLTNIS (I2:P2VP)
1:1
2.1:1
3.3:1
6.2:1
20:1

Fig. 3

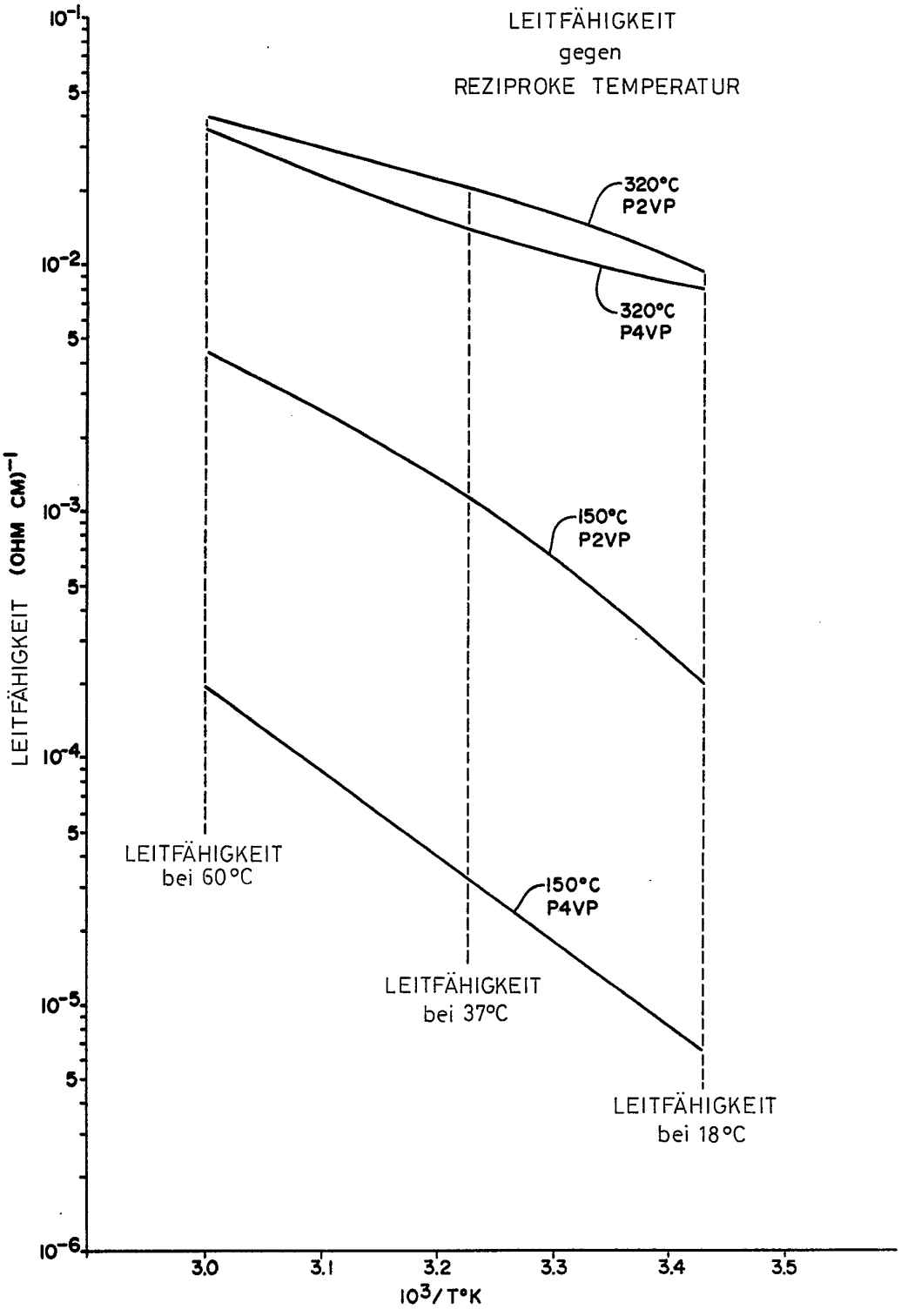
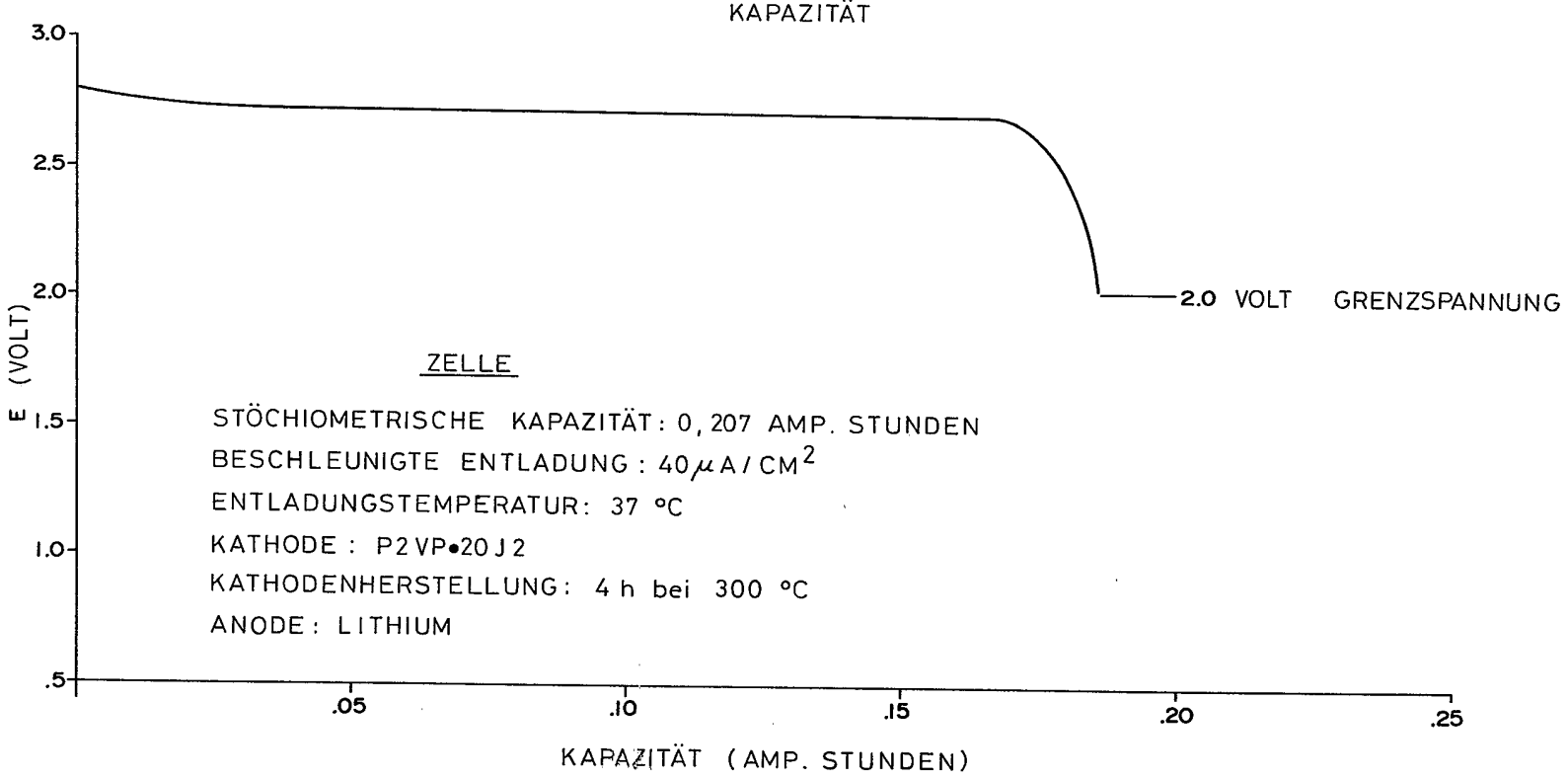

LEITFÄHIGKEIT
gegen
REZIPROKE TEMPERATUR
LEITFÄHIGKEIT (OHM CM)⁻¹
10⁻¹
5
10⁻²
5
10⁻³
5
10⁻⁴
5
10⁻⁵
5
10⁻⁶
320°C
P2VP
320°C
P4VP
150°C
P2VP
150°C
P4VP
LEITFÄHIGKEIT
bei 60°C
LEITFÄHIGKEIT
bei 37°C
LEITFÄHIGKEIT
bei 18°C
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
10³/T°K

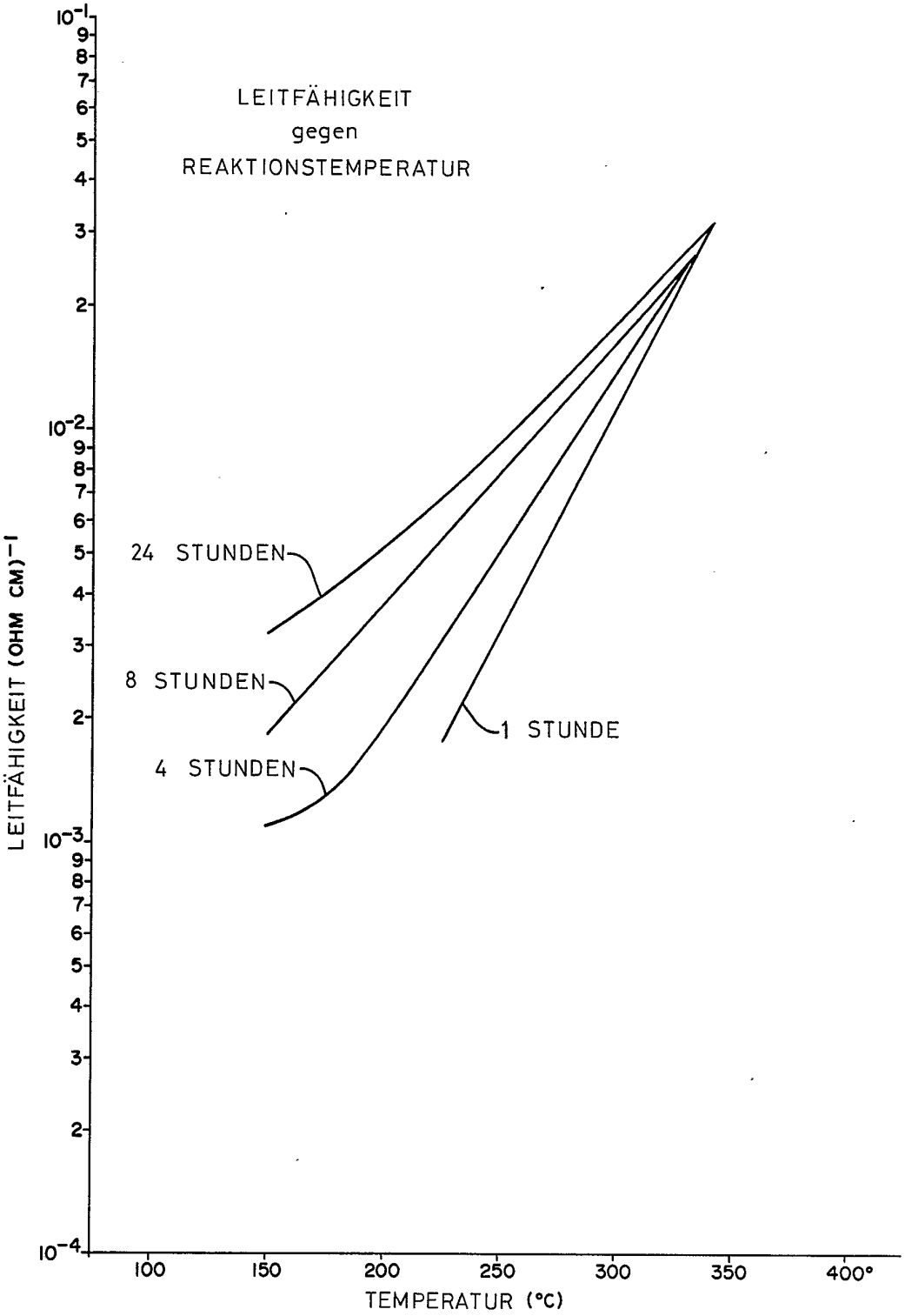
Fig. 4

LADESPANNUNG bei $3\mu A/CM^2$
gegen
KAPAZITÄT



640 670
5 Blätter Nr. 4

Fig. 5


LEITFÄHIGKEIT
gegen
REAKTIONSTEMPERATUR
LEITFÄHIGKEIT (OHM CM)⁻¹
10⁻¹
10⁻²
10⁻³
10⁻⁴
24 STUNDEN
8 STUNDEN
4 STUNDEN
1 STUNDE
100
150
200
250
300
350
400°
TEMPERATUR (°C)