



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 297 281 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 M 6/18
H 01 M 8/10

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

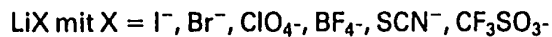
(21)	DD H 01 M / 343 427 5	(22)	14.08.90	(44)	02.01.92
(71)	Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, Domstraße 11, O - 2200 Greifswald, DE				
(72)	Reiche, Annette, Dipl.-Chem.; Füllbier, Harry, Prof. Dr. sc. nat.; Lobitz, Peter, Dr. rer. nat.; Reuter, Hardy, Dr. rer. nat.; Höring, Siegfried, Dr. sc. nat., DE				
(73)	Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, O - 2200 Greifswald; Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna – Merseburg, Sektion Chemie, O - 4200 Merseburg, DE				
(74)	Ernst-Moritz-Arndt-Universität, Direktorat für Forschung, BfS, Rudolf-Petershagen-Allee, O - 2200 Greifswald, DE				
(54)	Verfahren zur Herstellung polymerer Festelektrolyte				

(55) Festelektrolyt; polymerer Festelektrolyt; nichtmetallischer Leiter; Polyethylenoxid; Polyalkylmethacrylat; Copolymere; Lithiumsalz, lösungsmittelfrei; Niedertemperaturbereich

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung polymerer Festelektrolyte, die als nichtmetallische elektrisch leitende Materialien in der Mikroelektronikindustrie einsetzbar sind. Die Herstellung polymerer Festelektrolyte erfolgt durch Umsetzung eines Copolymeren des Polyethylenoxids mit Polyalkylmethacrylaten mit einem Lithiumsalz ohne Zusatz eines Lösungsmittels, bei Temperaturen zwischen 80 bis 130 °C, Reaktionszeiten von wenigen Minuten bis 2 Stunden, in einem geschlossenen Reaktionsgefäß und unter dem Eigendruck der Komponenten.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung polymerer Festelektrolyte unter Verwendung eines wasserfreien Gemisches einer Copolymerkomponente und eines Lithiumsalzes durch Umsetzung im geschlossenen Reaktionsgefäß unter dem Eigendruck der Komponenten, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Copolymeres aus Polyethylenoxid mit einem Polyalkylmethacrylat, 40 bis 80 Ma.-% Polyethylenoxid, vorzugsweise 50 bis 70 Ma.-% Polyethylenoxid, enthaltend, mit einem Lithiumsalz in einer Festkörperreaktion in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Temperaturen zwischen 80 und 130°C, vorzugsweise 110 bis 130°C, und bei Reaktionszeiten von wenigen Minuten bis 2 Stunden, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Minuten, zum Festelektrolyten umgesetzt werden, wobei als Copolymere des Polyethylenoxids Blockcopolymere, vorzugsweise Triblockcopolymere, als Polyalkylmethacrylate, vorzugsweise Polymethylmethacrylat oder Polytertiärbutylmethacrylat, und als Lithiumsalz alle Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden, wobei die quantitative Festelektrolytzusammensetzung des binären Gemisches hinsichtlich der Komponente Lithiumsalz 10 bis 60 Molprozentanteile, vorzugsweise 15 bis 25 Molprozentanteile, beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung polymerer Festelektrolyte, die als nichtmetallische elektrisch leitende Materialien in der Mikroelektronikindustrie einsetzbar sind.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Lithiumionenleitende polymere Festelektrolyte auf der Basis von Polyethylenoxid sind in der Literatur ausführlich beschrieben worden. (ARMAND, M.B.; in „Fast Ion Transport in Solids“, Amsterdam, 1979)

Dem breiten und kommerziellen Einsatz als Festelektrolytsystem steht allerdings entgegen, daß derartige Substanzen erst bei Temperaturen oberhalb 60°C technisch nutzbare Ionenleitfähigkeiten zeigen und sich allerdings in diesem Temperaturbereich als relativ schlecht handhabbare, nicht tablettierbare, mechanisch instabile Materialien erweisen.

Bei polymeren Festelektrolyten, bestehend aus einem Lithiumsalz und Polyethylenoxid, handelt es sich um Substanzen mit einem Multiphasenverhalten, d. h., neben kristallinen liegen auch amorphe Bereiche vor. Die Ionenleitenden Eigenschaften derartiger Materialien werden hauptsächlich über die amorphe Phase realisiert und sollten somit um so besser sein, wie es gelingt, den kristallinen Anteil einzuschränken (FISH, D.: Makromol. Chem., Rapid Commun.; 6 [1985] 761–765). Eine Methode die Ionenleitenden und die mechanischen Eigenschaften des Festelektrolytsystems gleichermaßen zu verbessern, ist die Verwendung von Copolymerisaten des Polyethylenoxids an Stelle des reinen PEO.

So beschreiben FISH (w. o.) und KOBAYASHI (KOBAYASHI N.: Solid State Ionics; 17 [1985] 307–311) Festelektrolytsysteme aus Oligo(oxyethylen)methacrylaten und Lithiumperchlorat, die in Abhängigkeit vom Lithiumsalzgehalt und dem Polyethylenoxidgehalt des Polymeren bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten von bis zu $2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ aufweisen können.

MC CALLUM (PCT Int Appl. WO 8803,154/1988) beschreibt Festelektrolytsysteme, in denen das PEO an eine Matrix aus einem Polystyren-Polybutadien-Triblockcopolymeren gebunden ist. Die Außenblöcke des Triblockcopolymeren werden als starr charakterisiert und bestehen aus Polystyren. Der Innenblock ist elastomer oder amorph, soll ganz oder teilweise Ionenkoordinierend sein und besteht aus Polybutadien, das in Form von Seitenketten oder auch in der Hauptkette Polyethylenoxid enthält. Die realisierbaren Ionenleitfähigkeiten sind zwar mit 10^{-5} S/cm bei 25°C sehr hoch, jedoch nur bei sehr geringen Lithiumionengehalten ($\text{M/O} = 1/16$).

Die Herstellung der Festelektrolyte erfolgt in allen Fällen relativ aufwendig als Film über die Lösungsphase des Salzes und des Copolymeren in einem für beide Komponenten geeigneten Lösungsmittel. Das Lösungsmittel muß anschließend möglichst unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum quantitativ entfernt werden. Die Festelektrolytfolien können nur als wasserfreie Materialien verwendet werden, wodurch der Präparationsaufwand weiter erhöht wird.

Ziel der Erfindung

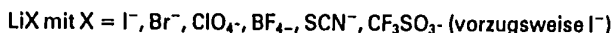
Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung polymerer Festelektrolyte auf der Basis von Copolymerisaten des Polyethylenoxids mit einer hohen Ionenleitfähigkeit im Niedertemperaturbereich, das die genannten Nachteile bisher beschriebener Lösungen vermeidet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung polymerer Festelektrolyte zu entwickeln, welche sich gegenüber den bekannten Polyethylenoxid/Lithiumsalz-Systemen durch verbesserte Ionenleitfähigkeiten im Niedertemperaturbereich und dabei auch durch gute mechanische Stabilitäten oberhalb der Raumtemperatur auszeichnen.

Diese Aufgabe wird gelöst, indem erfindungsgemäß Copolymere des Polyethylenoxids mit Polyalkylmethacrylaten, vorzugsweise Polymethylmethacrylat oder Polytertiärbutylmethacrylat, anstelle des reinen Polyethylenoxids, im Gemisch mit einem Lithiumsalz als Festelektrolytsystem zur Anwendung kommen. Die Copolymere sollten 40 bis 80 Ma.-% Polyethylenoxid, vorzugsweise zwischen 50 und 70 Ma.-% Polyethylenoxid, enthalten. Als Copolymere sind die Blockcopolymere, vorzugsweise die Triblockcopolymere mit mittelständigem Polyethylenoxid, besonders geeignet. In derartigen Blockcopolymeren ist die Kettenendbeweglichkeit des Polyethylenoxiddblockes reduziert, wodurch eine verminderte Kristallisationsfähigkeit des Polyethylenoxiddblockes erzielt wird. Infolge dessen erhöht sich der amorphe Phasenanteil des polymeren Festelektrolytsystems und damit verbessern sich dessen ionenleitende Eigenschaften. Durch die Verbindung eines amorphen Polymeren mit hohem Erweichungspunkt mit dem hoch kristallinen, aber schon bei Raumtemperatur relativ weichen Polyethylenoxid entsteht ein Polymeres, dessen mechanische Stabilität und damit auch die der Festelektrolytsysteme gegenüber den Homopolymeren entscheidend verbessert ist. So sind die erfindungsgemäßen Festelektrolyte tablettierbar und auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur mechanisch gut handhabbar.

Als Lithiumsalz können alle Verbindungen der allgemeinen Formel



eingesetzt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Festelektrolyte erfolgt in einer Festkörperreaktion, d. h. in Abwesenheit eines Lösungsmittels. Dazu werden die wasserfreien Ausgangskomponenten (Blockcopolymere und Lithiumsalz) unter Ausschluß von Feuchtigkeit in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei Raumtemperatur in einem Mörser, Kugelmühle oder geeigneten Mahlvorrichtungen innig vermischt und in einem geschlossenen Reaktionsgefäß im Temperaturbereich von 80 bis 130°C, vorzugsweise 110 bis 130°C, bei Reaktionszeiten von wenigen Minuten bis 2 Stunden, vorzugsweise 5 bis 20 Minuten, umgesetzt. Die so hergestellten Produkte werden in Abhängigkeit vom verwendeten Copolymeren als glasartige oder amorphe Feststoffe erhalten, die sich leicht zu Tabletten verpressen lassen und im Niedertemperaturbereich (Raumtemperatur bis 60°C) gute elektrische Leitfähigkeiten ($\geq 10^{-8} \text{ S/cm}$) aufweisen.

Die erfindungsgemäßen polymeren Festelektrolyte haben gegenüber Polyethylenoxid-Alkalimetallsalzkomponenten folgende Vorzüge:

- höhere elektrische Leitfähigkeiten gegenüber bekannten Polyethylenoxid/Alkalimetallsalzsystemen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Copolymeren und über einen weiten Bereich des Molenbruches,
- eine deutlich verbesserte mechanische Stabilität und Handhabbarkeit auch oberhalb der Raumtemperatur,
- einfachste Herstellung durch eine Festkörperreaktion innerhalb kürzester Zeit, die in jedem Labor ausgeführt werden kann.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll nachfolgend anhand mehrerer Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

Bei Raumtemperatur werden in einer Schutzgasbox unter anaeroben Bedingungen die wasserfreien Komponenten 3,0g Lithiumiodid und 8,0g Triblockcopolymeres, bestehend aus Polyethylenoxid- und Polytertiärbutylmethacrylat mit 50 Masseprozentanteilen Polyethylenoxid, innig vermischt und in einem geschlossenen Reaktionsgefäß innerhalb von 5 Minuten bei 130°C getempert. Nach dem Abkühlen wird die Probe zu einer Tablette verpreßt, die bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von $2 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ und bei 60°C von 10^{-4} S/cm aufweist.

Beispiel 2

Bei Raumtemperatur werden in einer Schutzgasbox unter anaeroben Bedingungen die wasserfreien Komponenten 1,71g Lithiumiodid und 3g Triblockcopolymeres, bestehend aus Polyethylenoxid und Polymethylmethacrylat mit 75 Ma.-% Polyethylenoxid innig vermischt und in einem geschlossenen Reaktionsgefäß innerhalb von 5 Minuten bei 130°C getempert. Nach dem Abkühlen wird die Probe zu einer Tablette verpreßt, die bei Raumtemperatur eine elektrische Leitfähigkeit von $2,8 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ und bei 60°C von $2,1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ aufweist.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 werden bei Raumtemperatur in einer Schutzgasbox 1,14g Lithiumdiodid und 3g Diblockcopolymeres, bestehend aus Polyethylenoxid und Polytertiärbutylmethacrylat mit 50 Ma.-% Polyethylenoxid verarbeitet und tablettiert. Die Probe weist bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ und bei 60°C von $2,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ auf.