

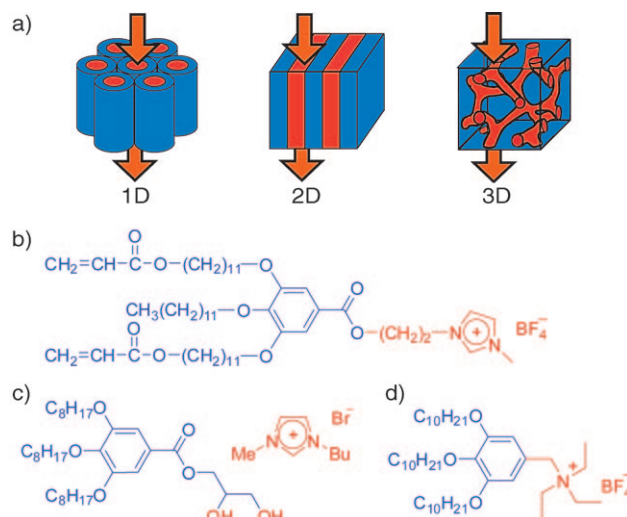
# Von nanostrukturierten Flüssigkristallen zu polymerbasierten Elektrolyten\*\*

Takashi Kato\*

Flüssigkristalle · Ionenkanäle · Nanostrukturen · Polymere · Selbstorganisation

Die Bedeutung von Lithiumionenbatterien ist in den letzten Jahren wegen des steigenden globalen Energiebedarfs gewachsen.<sup>[1,2]</sup> Wiederaufladbare Lithiumionenbatterien werden vermutlich in noch größerem Umfang in Hybrid- und reinen Elektrofahrzeugen sowie in tragbaren elektronischen Geräten eingesetzt werden. Für den Bau solcher Batterien ist die Entwicklung von ionenleitenden Elektrolyten entscheidend, die die Elektroden – Kathode und Anode – verbinden.<sup>[1,2]</sup> Eine Vielzahl von Elektrolyten, die aus Flüssigkeiten, Gelen und Polymeren bestehen, ist bereits bekannt.<sup>[2]</sup> Die technischen Anforderungen an neue Elektrolyte sind: 1) eine hohe Lithiumionenleitfähigkeit (über  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) bei Umgebungstemperatur und eine hohe Lithiumionen-Überführungszahl, 2) chemische, elektrochemische und thermische Stabilität, 3) fertigungstaugliche mechanische Stabilität und 4) kein Elektrolytverlust aus Haltbarkeits- und Sicherheitsgründen. Es ist nicht einfach, alle diese Anforderungen zu erfüllen, jedoch könnte der Einsatz von Nanomaterialien ein vielversprechender Weg zu zukünftigen Elektrolyten sein.

Flüssigkristalline Nanostrukturen können zur Entwicklung neuer Elektrolyte eingesetzt werden. Flüssigkristalle mit smektischen, kolumnaren und bikontinuierlichen kubischen Phasen führen zur Bildung von nanometergroßen Ionenwegen, in denen sich ionische Spezies effizient bewegen können (Abbildung 1).<sup>[3–10]</sup> Ansätze zur Entwicklung von niederdimensionalen Ionenleitern mithilfe von flüssigkristallinen selbstorganisierten Nanostrukturen wurden beschrieben.<sup>[3–8]</sup> Zum Aufbau von Ionenleitern dienten ionische organische Spezies wie Imidazolium- oder Ammoniumsalze (Abbildung 1b–d).<sup>[5–8]</sup> Zum Beispiel zeigen ausgerichtete kolumnare Flüssigkristalle aus Imidazolium-Derivaten eine anisotrope Ionenleitung.<sup>[6]</sup> Die Entwicklung und die Verarbeitung geeigneter Materialien für wirksame Ionenleiter beinhalten 1) die Herstellung von festen nanostrukturierten Schichten



**Abbildung 1.** a) Nanostrukturierte Flüssigkristalle: kolumnare (1D), smektische (2D) und bikontinuierliche kubische Phasen (3D). b) Polymerisierbarer ionischer Ausgangsstoff für die Bildung kolumnarer Phasen mit 1D-Ionenleitfähigkeit.<sup>[6]</sup> c) Zwei Komponenten für die Bildung kolumnarer Phasen mit 1D-Ionenleitfähigkeit.<sup>[7a]</sup> d) Ionischer Ausgangsstoff für die Bildung bikontinuierlicher kubischer Flüssigkristalle mit 3D-Ionentransportnetzen.<sup>[8]</sup>

mit ausgerichteten Ionenkanälen durch Polymerisation der Flüssigkristalle an Ort und Stelle<sup>[6]</sup> (Abbildung 1b), 2) die Einführung von beweglichen ionischen Spezies in flüssigkristalline Nanostrukturen zur Verbesserung der Leitfähigkeit<sup>[7]</sup> (Abbildung 1c) und 3) den Einsatz von 3D-Ionen-transportnetzen in bikontinuierlichen kubischen Phasen als kontinuierliche Ionenwege (Abbildung 1d).<sup>[8]</sup>

Kürzlich beschrieben Gin und Mitarbeiter<sup>[9]</sup> einen eleganten Ansatz für die Herstellung Lithiumionen leitender Materialien durch eine Kombination der zuvor skizzierten Methoden (Abbildung 2). Sie erzeugten nanostrukturierte polymere Ionenleiter mit 3D-Ionen-transportnetzen, die mit flüssigen Elektrolyten gefüllt sind. Filme dieses Polymer-elektrolyts zeigen hohe Ionenleitfähigkeiten von etwa  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  zwischen Raumtemperatur und  $-50^\circ\text{C}$ . Das ionenleitende Polymer wurde durch die Polymerisation einer lyotropen (d.h. flüssiges Solvens enthaltenden) Flüssigkris-

[\*] Prof. Dr. T. Kato

Department of Chemistry and Biotechnology  
School of Engineering, The University of Tokyo  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656 (Japan)  
Fax: (+81) 3-5841-8661  
E-Mail: kato@chiral.t.u-tokyo.ac.jp  
Homepage: <http://kato.t.u-tokyo.ac.jp/index-e.html>

[\*\*] Ich danke Professor H. Ohno für die fruchtbare Zusammenarbeit sowie dem Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT) und der Japan Society of the Promotion of Science (JSPS) für finanzielle Unterstützung.



**Abbildung 2.** Herstellung von nanostrukturierten Filmen mit 3D-Ionentransportnetzen.<sup>[9]</sup>

talls mit bikontinuierlicher kubischer Phase erhalten. Die Flüssigkristalle wurden hergestellt aus dem polymerisierbaren Lithiumsulfonat **1** mit Benzoessäurekern und 15 Gew.-% der üblichen Lithiumbatterie-Elektrolytlösung aus Propylencarbonat (PC) und  $\text{LiClO}_4$  (0.245 M). Die Verbindung **1** trägt drei Alkylketten mit Acryloylgruppen an der Peripherie. Solche Mischungen bilden Flüssigkristalle mit bikontinuierlichen kubischen Strukturen, die infolge der Phasentrennung zwischen ionischen und nichtionischen Gruppen auf der Nanometerebene 3D-Ionentransportnetze enthalten. Diese selbstorganisierten 3D-Nanostrukturen wurden anschließend durch eine vernetzende Polymerisation fixiert.

Die von Gin und Mitarbeitern hergestellten Elektrolytschichten erreichten hohe Leitfähigkeiten mit vergleichbaren Werten wie gelierte Polymerelektrolyte, die gegenwärtig in Lithiumionenbatterien verwendet werden und wesentlich größere Mengen (60–80 Gew.-%) an flüssigen Elektrolyten enthalten. Diese gelierten Polymerelektrolyte bestehen aus Elektrolytlösungen wie PC und Ethylencarbonat mit Lithiumsalzen und Vinylpolymeren wie Polyacrylnitril und Polyvinylidenfluorid.<sup>[2]</sup> In diesen Materialien tragen größere Mengen der mobilen Elektrolytlösungen zu höheren Ionenleitfähigkeiten bei. Im Fall des Materials von Gin führen dagegen nur 15 Gew.-% einer in den 3D-Nanoporen eingeschlossenen Ionenlösung zu hohen Leitfähigkeiten um  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  bei Raumtemperatur. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass selbstorganisierte Nanostrukturen für den Aufbau funktioneller Materialien zum Ionentransport geeignet sind. Zur Weiterentwicklung der Materialien sollte die Kompatibilität von Elektrolyten und Elektroden untersucht werden. Ein wichtiger Aspekt, um hocheffiziente nanostrukturierte Elektrolyte zu erhalten, ist die Eigenschaft der Grenzfläche zwischen dem Elektrolytmaterial und den Batterieelektroden.

Unter den festen Polymerelektrolyten gehören Polyethylenoxide zu den am häufigsten untersuchten Materialien für Lithiumbatterien, da sie chemisch und strukturell stabil, leicht zu verarbeiten und kostengünstig sind.<sup>[2]</sup> Weil die Ionen jedoch durch eine segmentweise Bewegung des Polymergerüsts transportiert werden, liegen die Ionenleitfähigkeiten bei Temperaturen unter  $60^\circ\text{C}$  im Bereich von  $10^{-6}$ – $10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ . Ansätze zum Design neuer leistungsfähiger Elektrolyte wurden veröffentlicht. Es wurden flüssigkristalline Polymere hergestellt, die mesogene Gruppen mit Oxyethylenketten tragen.<sup>[10]</sup> Diese bilden phasengetrennte Strukturen, die aus ionischen und nichtionischen Schichten bestehen und dadurch nanometergroße Ionenkanäle aufweisen. Weil die Io-

nenkanäle flüssige Elektrolyte enthalten, könnten Gins Polymere bei niedrigeren Temperaturen höhere Leitfähigkeiten zeigen.<sup>[9]</sup> Ihre Materialien auf Flüssigkristallbasis verfügen zudem über ein stabiles, kovalent gebundenes Netzwerk, das die Bildung von mechanisch widerstandsfähigen Filmen zur Folge hat.<sup>[9]</sup> Herkömmliche gelierte Polymerelektrolyte werden durch Mischen von linearen Polymeren und Elektrolytlösungen hergestellt, wobei die Polymere einfach in den Elektrolyten aufquellen.<sup>[2a]</sup> Aufgrund der größeren Mengen der flüssigen Elektrolyte und der schwächeren Wechselwirkungen zwischen den Polymeren und den Elektrolytlösungen kann es eher zum Auslaufen der Elektrolytlösung kommen.

Im Hinblick auf das Materialdesign für Flüssigkristalle können lyotrope Flüssigkristalle mit funktionalen Solventien, z. B. flüssigen Elektrolyten, neue funktionale Flüssigkristalle ergeben.<sup>[7,9]</sup> Es ist außerdem möglich, nichtwässrige lyotrope Flüssigkristalle als thermotrope Flüssigkristalle zu klassifizieren, die aus zwei molekularen Komponenten bestehen.<sup>[7,9]</sup> Gemäß dieser Einteilung stehen nichtwässrige lyotrope Flüssigkristalle zwischen thermotropen und lyotropen Flüssigkristallen.<sup>[7,9,11]</sup> Das Design dieser Materialien beruht auf dem gleichen Konzept der Mikro/Nano-Phasentrennung.<sup>[12]</sup>

Obwohl eine Weiterentwicklung und Verbesserung der nanostrukturierten Materialien erforderlich sind, bevor sie in Batterien eingesetzt werden können, verspricht ihre Anwendung einen vielseitigen Weg zu neuen Transportmaterialien.

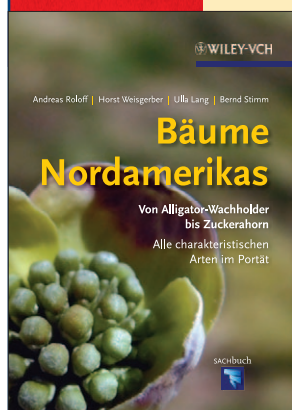
Eingegangen am 5. Februar 2010

Online veröffentlicht am 2. August 2010

- [1] a) P. G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2972–2989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2930–2946; b) M. Armand, J.-M. Tarascon, *Nature* **2008**, *451*, 652–657.
- [2] a) J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, *J. Power Sources* **1999**, *77*, 183–197; b) P. V. Wright, *MRS Bull.* **2002**, 597–602.
- [3] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 44–74; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 38–68.
- [4] M. Funahashi, H. Shimura, M. Yoshio, T. Kato, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 151–179 enthält Literaturverweise zu flüssigkristallinen Ionenleitern.
- [5] M. Yoshio, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 994–995.
- [6] M. Yoshio, T. Kagata, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5570–5577.
- [7] a) H. Shimura, M. Yoshio, K. Hoshino, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1759–1765; b) M. Yoshio, T.

- Mukai, K. Kanie, M. Yoshizawa, H. Ohno, T. Kato, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 351–354.
- [8] T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10662–10663.
- [9] R. L. Kerr, S. A. Miller, R. K. Shoemaker, B. J. Elliott, D. L. Gin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15972–15973.
- [10] K. Kishimoto, T. Suzawa, T. Yokota, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15618–15623.
- [11] a) D. L. Gin, C. S. Pecinovsky, J. E. Bara, R. L. Kerr, *Struct. Bonding (Berlin)* **2008**, *128*, 181–222; b) D. L. Gin, X. Lu, P. R. Nemade, C. S. Pecinovsky, Y. Xu, M. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 865–878.
- [12] a) C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647–2671; b) T. Kato, *Science* **2002**, *295*, 2414–2418.

# Wiley-VCH BUCH SHOP



A. Roloff et al. (ed.)  
**Bäume Nordamerikas**  
Von Alligator-Wachholder bis  
Zuckerahorn. Alle charakteristischen  
Arten im Porträt

Diese Kompaktausgabe des Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt 135 Arten aus über 50 verschiedenen Gattungen vor. Fachkundige Autoren vermitteln fundiertes Wissen über die faszinierende nordamerikanische Gehölzflora mit Mammutbaum, Riesenkaktus und Zuckerahorn.

approx. 566 pp, cl, € 24.90  
ISBN: 978-3-527-32826-0

A. Roloff et al. (ed.)  
**Bäume Mitteleuropas**  
Von Aspe bis Zirbelkiefer. Mit den  
Porträts aller Bäume des Jahres von  
1989 bis 2010.

Die Kompaktausgabe des wissenschaftlichen Standardwerks zu den Holzgewächsen der Welt stellt die 50 wichtigsten heimischen Baumarten vor. Fachkundige Autoren vermitteln den aktuellen Stand des Wissens über die heimische Gehölzflora für Baumkenner und solche die es werden wollen.

approx. 463 pp, cl, € 24.90  
ISBN: 978-3-527-32825-3



Online-Bestellung über: <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · Postfach 10 11 61 · D-69451 Weinheim  
Tel: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: [service@wiley-vch.de](mailto:service@wiley-vch.de)

Preisänderungen  
vorbehalten!

 WILEY-VCH