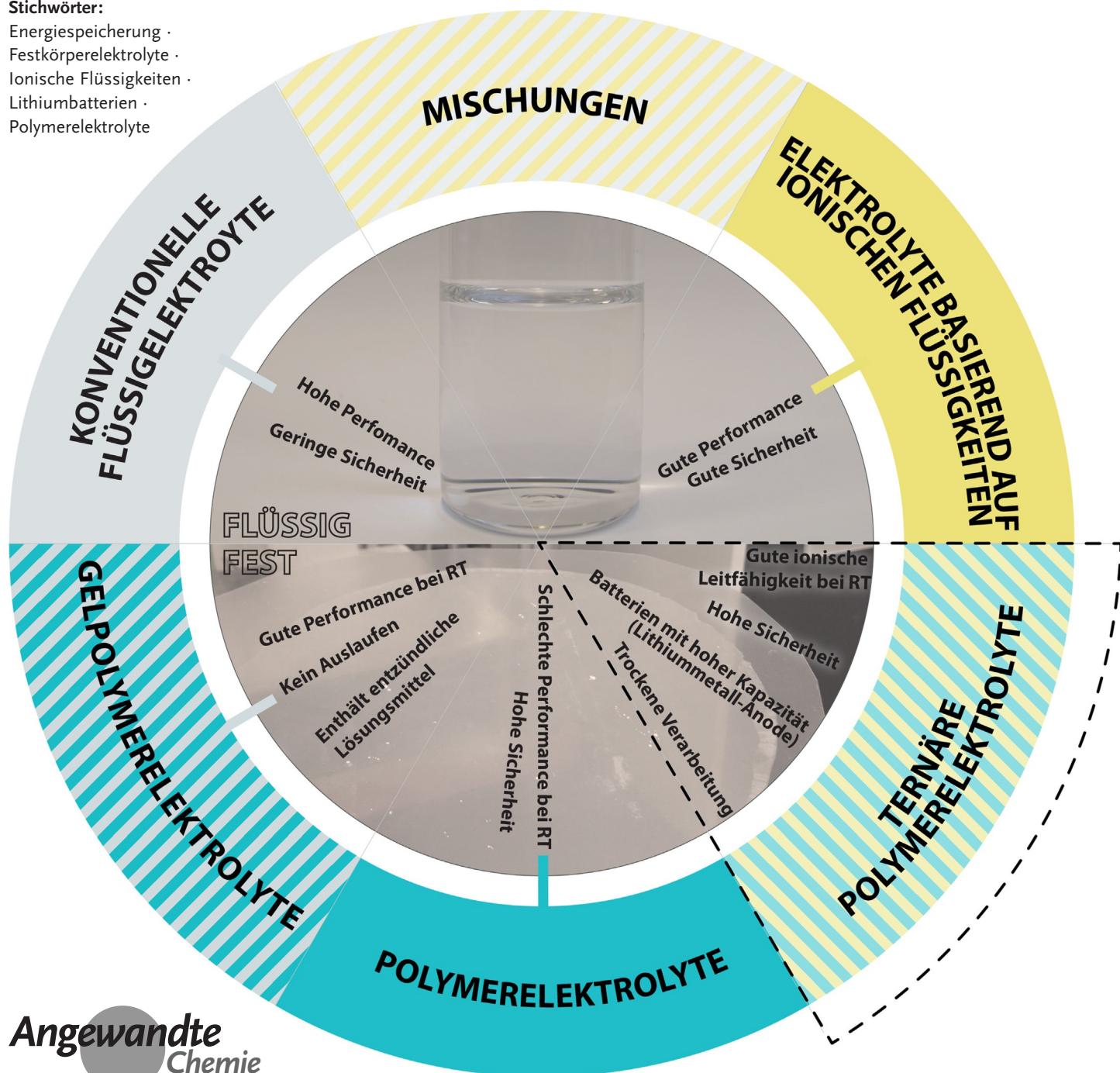


Polymerelektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten für Batterieanwendungen

Irene Osada, Henrik de Vries, Bruno Scrosati* und Stefano Passerini*

Stichwörter:

Energiespeicherung ·
Festkörperelektrolyte ·
Ionische Flüssigkeiten ·
Lithiumbatterien ·
Polymerelektrolyte



Die Einführung von Festkörper-Polymerolektrolyten in Lithiumbatterien vor über vierzig Jahren basierte auf der Fähigkeit von Polyethylenoxid (PEO), bestimmte Lithiumsalze zu lösen. Seitdem wurden viele Varianten dieses Systems vorgeschlagen und getestet, unter anderem die Zugabe von herkömmlichen carbonatbasierten Elektrolyten, niedermolekularen Polymeren sowie keramischen Füllstoffen. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Forschung zu ternären Polymerolektrolyten, also ionenleitenden Systemen aus einem Polymer und zwei Salzen, eines mit Lithiumkation, das andere mit zusätzlichen Anionen, die das Polymer plastifizieren. Weiterhin werden Grundlagen zu den Wechselwirkungen in Polymerolektrolyten diskutiert, um Überlegungen zu den Herausforderungen und Möglichkeiten von Lithiummetallbatterien anzuregen.

1. Einleitung

Das Bewusstsein darüber, dass die fossilen Brennstoffe der Erde endlich sind, veranlasst die Politik heute vielerorts dazu, Forschung zur alternativen Energiegewinnung, -speicherung und -distribution zu fördern. Dies gilt insbesondere in Hinblick auf die unregelmäßige Produktion von Wind- und Solarenergie. Es ist allgemein anerkannt, dass Lithiumbatterien zu den vielversprechendsten Lösungsansätzen gehören, um die Energie aus regenerativen Quellen zu speichern und somit für verschiedene Anwendungen nutzbar zu machen. Obwohl versucht wurde, die in Handys und Laptops gängige Lithiumionenbatterie-Technologie auch für andere Anwendungen nutzbar zu machen, wurde noch keine befriedigende Lösung für größere Anwendungen wie Elektroautos präsentiert. Der Grund hierfür sind Effekte beim Hochkalieren, die zu Problemen im Wärmemanagement und somit der Sicherheit führen. Zudem werden für viele Anwendungen generell höhere Energiedichten benötigt, als Lithiumionenbatterien bisher liefern können.^[1]

Die Polymerbatterie, die bereits 2011 als Autobatterie für Elektrofahrzeuge kommerzialisiert wurde, kann eine Lösung für diese Probleme sein. Bis heute wurden mehr als 3500 rein elektrisch angetriebene Fahrzeuge („Bluecar“) auf den französischen Markt gebracht, die über eine Lithiummetallpolymerbatterie (LMPB) verfügen.^[2] Diese Autos werden zudem bereits in einem Car-Sharing-Projekt in Indianapolis eingesetzt, sowie ab diesem Jahr in London.

Einer der vielversprechendsten Ansätze zur Optimierung von LMPBs ist die Beimischung von ionischen Flüssigkeiten („ionic liquids“, ILs) in den Polymerolektrolyten. Ionische Flüssigkeiten sind Salze, die unter 100°C oder sogar bei Raumtemperatur (RTILs) geschmolzen vorliegen. Sie können, abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, außergewöhnliche Eigenschaften aufweisen, z.B. minimalen Dampfdruck, hohe thermische Stabilität und ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster.^[3] Die Beimischung von ionischen Flüssigkeiten zu Polymer-Salz-Systemen wurde erstmals 1995 untersucht.^[4] Heute gilt als erwiesen, dass dies zu einer signifikanten Verbesserung der Leistungsfähigkeit in Hinblick auf Lithiummetallelektronen führt. Neben der

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	511
2. Wechselwirkungen in binären Systemen	512
3. Ternäre Polymerolektrolytsysteme	516
4. Zusammenfassung und Ausblick	521

elektrochemischen Optimierung ist ein großer Vorteil, dass keine leichtentzündlichen Komponenten verwendet werden. Die meisten untersuchten

Polymeren und ionischen Flüssigkeiten sind schwer entflammbar und thermisch hoch stabil. Zudem kommen diese Elektrolytsysteme ohne das Leitsalz LiPF₆ aus, das bei Beschädigung der Batterie und Kontakt der Komponenten mit Luft sofort HF und andere giftige Verbindungen bildet. Schließlich bietet die Verwendung von Polymerolektrolyten die Möglichkeit, Dünnsfilmbatterien ohne zusätzlichen Separator zu produzieren, um eine hohe Energiedichte zu erreichen.

Das Hauptargument gegen die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten sind deren hohe Kosten. Man kann jedoch davon ausgehen, dass diese signifikant sinken werden, sobald die Produktionsmengen steigen. Produzenten von ionischen Flüssigkeiten schätzen, dass eine Steigerung der Produktionsmenge um den Faktor 10 zu einer Kostensenkung von 50–70% führen wird. Eine Produktion von 3000 kg Monat⁻¹ würde damit zu Kosten von etwa 100 €kg⁻¹ führen. Ein anderes Argument gegen die Verwendung von ILs ist, dass viele der leistungsfähigen Verbindungen fluoriert sind. Das Bestreben, nichtfluorierte und trotzdem elektrochemisch stabile ILs zu synthetisieren, ist jedoch erkennbar.^[5] In anderen Feldern, zum Beispiel bei der umweltverträglichen Extraktion von Reaktionsmedien, wurden bereits zahlreiche solcher Verbindungen gefunden und charakterisiert, wenn auch nicht hinsichtlich ihrer elektrochemischen Stabilität.^[6]

Wir haben festgestellt, dass in der Literatur unterschiedlich definierte Begriffe für Polymerolektrolytsysteme verwendet werden.^[7] Begriffe wie „gel polymer electrolyte“, „ion gel“, „rubbery electrolyte“, „plasticized electrolyte“ oder „solid (hybrid) polymer electrolyte“ werden oft ohne Definition genutzt, während gleichzeitig identische Systeme unterschiedlich benannt werden. Dies mag auch darin begründet

[*] I. Osada, H. de Vries, Prof. Dr. B. Scrosati, Prof. Dr. S. Passerini
Helmholtz-Institut Ulm (HIU)
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Helmholtz-Straße 11, 89081 Ulm (Deutschland)
E-Mail: bruno.scrosati@gmail.com
stefano.passerini@kit.edu

sein, dass einige Namen historisch ohne fest definierte Bedeutung genutzt wurden.

Mit den Jahren haben sich verschiedene Klassifikations schemata für Polymerelektrolyte etabliert. Die meisten beziehen sich auf die enthaltenen Komponenten oder die genutzten Herstellungsprozesse. Dies ist nachvollziehbar, spiegelt aber meist nicht die Wechselwirkungen auf molekularer Ebene wider. Es wäre jedoch nicht sinnvoll, an dieser Stelle eine neue Klassifizierung vorzunehmen. Solche wurden bereits mehrfach in der Vergangenheit vorgeschlagen, ohne dass es heute eine einheitliche Verwendung der Fachbegriffe gibt. In diesem Aufsatz werden wir stattdessen zwischen verschiedenen Wechselwirkungen in den Polymerelektrolytsystemen unterscheiden, da dieses Verständnis entscheidend ist für den Erfolg zukünftiger Forschung.

Unter den vielfältigen existierenden ionischen Flüssigkeiten beschränken wir uns auf diejenigen, die üblicherweise als Elektrolyte eingesetzt werden. Dies sind ILs mit stark delokalisierten fluorierten Anionen, die meist hydrophob sind, obwohl sie eine relativ hohe Polarität aufweisen. In der Tabelle 1 sind diese ILs mit IUPAC-Namen und der in diesem Aufsatz verwendeten Abkürzung aufgeführt.

Nach unserer Kenntnis existiert bisher kein vollständiger Übersichtsartikel zur Forschung an Polymerelektrolyten unter Beimischung von ionischen Flüssigkeiten. Diese Systeme wurden bisher nur am Rande erwähnt in Übersichtsartikeln, die sich entweder allgemein mit Polymerelektrolyten oder Elektrolyten einschließlich ionischen Flüssigkeiten

(nicht nur für Batterieanwendungen) beschäftigen. Die stetig steigende Zahl von Fachartikeln zu diesem Thema zeigt, dass es nun an der Zeit ist, Elektrolytsysteme aus Polymer, Salz und ionischer Flüssigkeit genauer zu betrachten. Zuerst stellen wir Wechselwirkungen in den binären Mischungen der drei Komponenten Polymer, Lithiumsalz und ionische Flüssigkeit vor. Darauf aufbauend werden ternäre Elektrolyte auf Basis von PEO oder polymerisierten ionischen Flüssigkeiten („poly(ionic liquids)“, PILs) betrachtet. Wir stellen die neuesten Ergebnisse und Fortschritte auf diesem Gebiet vor und schließen mit einem Kommentar zu künftiger Forschung.

2. Wechselwirkungen in binären Systemen

Polymere können mit dem Lithiumsalz, der ionischen Flüssigkeit oder beidem wechselwirken. Ionische Flüssigkeiten wiederum wechselwirken mit dem Leitsalz. Kenntnisse über binäre Systeme sind folglich die Grundlage für ein tieferes Verständnis von ternären und noch komplexeren Polymerelektrolytsystemen.

2.1. Wechselwirkungen zwischen Polymer und Leitsalz

Die Wechselwirkungen zwischen reinem Polymer und Leitsalz wurden seit dem Aufkommen von Polymerelektrolyten erforscht und diskutiert, hauptsächlich am Beispiel von



Stefano Passerini ist Professor am Karlsruher Institut für Technologie, Helmholtz-Institut Ulm. Als Professor an der Universität Münster war er Mitbegründer des dortigen MEET Batterieforschungszentrums. Sein Forschungsschwerpunkt ist die elektrochemische Energiespeicherung in Batterien und Supercapazitäten. Er ist Coautor von über 250 wissenschaftlichen Fachartikeln (h-Index: 50), mehreren Buchkapiteln und diversen Patenten. 2012 wurde er mit dem Forschungspreis der Electrochemical Society Battery Division ausgezeichnet, und 2015 wurde er zum Chefredakteur des Journal of Power Sources ernannt.



Henrik de Vries studierte Wirtschaftschemie an der Universität Münster. Nach seinem Diplom trat er 2012 als Doktorand der Arbeitsgruppe von Prof. Stefano Passerini am MEET Batterieforschungszentrum bei. Seit 2014 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am neu gegründeten Helmholtz-Institut Ulm. Seine Forschungsfelder sind Polymerelektrolyte, ionische Flüssigkeiten und Lithium-Schwefel-Batterien.



Bruno Scrosati ist emeritierter Professor der Universität La Sapienza in Rom und Mitglied des Italian Institute of Technology in Genua sowie des Helmholtz-Instituts Ulm. Er wurde ausgezeichnet mit der Ehrendoktorwürde der Universitäten in St. Andrews (Schottland), Chalmers (Schweden) und Ulm, dem Forschungspreis der Electrochemical Society Battery Division, dem XVI. Italgas-Preis und des Vittorio de Nora-Preises der Electrochemical Society. Er war Präsident der Gesellschaft italienischer Chemiker und der Electrochemical Society sowie Europäischer Herausgeber des Journal of Power Sources. Er ist Coautor von über 500 wissenschaftlichen Fachartikeln, 30 Fachbüchern bzw. Buchkapiteln und 18 Patenten (h-Index: 68).



Irene Osada studierte Wirtschaftschemie und Philosophie in Aachen, Münster und Mailand. 2012 erhielt sie ihr Diplom in Wirtschaftschemie. Anschließend trat sie der Arbeitsgruppe von Prof. Stefano Passerini an der Universität Münster, mittlerweile am Helmholtz-Institut Ulm, bei. Sie promoviert über Elektrolyte auf Basis ionischer Flüssigkeiten für sekundäre Lithiumbatterien.

Tabelle 1: Ionische Flüssigkeiten und die hier verwendeten Abkürzungen.

Akronym	Ionische Flüssigkeit
Pyr ₁₃ TFSI	<i>N</i> -Propyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Pyr ₁₄ TFSI	<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Pyr _{1,20,1} TFSI	<i>N</i> -Methoxy-ethyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Pyr _{1,20,20,20,1} TFSI	<i>N</i> -{2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxyethyl]- <i>N</i> -methylpyrrolidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid}
Im ₁₂ TFSI	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Im ₁₂ BF ₄	1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat
Im ₁₂ Tf	1-Ethyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat
Im ₁₄ PF ₆	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
Im _{1,1,3} BF ₄	1-Propyl-2,3-dimethylimidazolium-tetrafluorborat
Im _{1,1,3} PF ₆	1-Propyl-2,3-dimethylimidazolium-hexafluorophosphat
Pip ₁₃ TFSI	<i>N</i> -Methyl- <i>N</i> -propylpiperidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Py ₄₁ TFSI	1-Butyl-4-methylpyridinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
N _{6,4,4,4} CH ₃ SO ₃	<i>N</i> -Hexyl- <i>N,N,N</i> , <i>N</i> -tributylammonium-methansulfonat
N _{1,1,3,4} TCM	<i>N,N</i> -Dimethyl- <i>N</i> -propyl- <i>N</i> -butylammonium-tricyanmethanid
S _{2,2,2} TFSI	Triethylsulfonium-bis(trifluormethansulfonyl)imid
Gua ₁₃ TFSI	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyl- <i>N</i> '-propylguanidinium-bis(trifluormethansulfonyl)imid

Polyethylenoxid (PEO).^[8] Zwei Fälle können unterschieden werden: 1) Das Leitsalz ist im Polymer löslich, z.B. in PEO, und 2) das Salz ist nicht löslich.

Eine Solvatisierung tritt, wie in flüssigen Systemen, auf, wenn die Gitterenergie des Leitsalzes und die Kohäsionsenergie des Polymers/der Polymerketten durch die Lösungsenthalpie des resultierenden Polymer-Ionen-Komplexes übertroffen werden.^[8b] Daher ist ein Leitsalz mit niedriger Gitterenergie für die Entstehung eines solchen Komplexes förderlich. Im Fall von Lithium sind dies Salze mit großen, „weichen“ Anionen mit delokalizierter Ladung. Ab einem bestimmten Schwellenwert der Gitterenergien für das gewählte Polymer dissoziert das Salz^[8b] und bildet einen Komplex mit dem Polymer. Um die Wechselwirkungen zu verstehen, müssen jedoch noch weitere Aspekte wie die Bildung von Ionenpaaren bei hohen Salzkonzentrationen und/oder der Einfluss von induziertem freiem Volumen auf die Segmentbewegung des Polymers berücksichtigt werden.

Die physikalischen Eigenschaften eines Polymers bestimmen wesentlich mit, ob ein Salz gelöst wird. Beispiele für entsprechende Daten sind in Tabelle 2 dargestellt. Allerdings ist es schwierig, vergleichbare Daten für unterschiedliche Polymere zu finden, da z.B. Dielektrizitätskonstanten nicht für die gleichen Frequenzen angegeben werden, und Löslichkeitsparameter mithilfe unterschiedlicher Modelle errechnet werden. Der Löslichkeitsparameter ist ein Maß für die Wechselwirkung zwischen den Polymerketten. Die Komplexierung der Kationen in der Polymermatrix ist eine Voraussetzung für die Bildung des Polymerelektrolyten, aber eine zu starke Wechselwirkung ist wiederum kontraproduktiv, da sich die Kationen in diesem Fall nicht mehr bewegen können und damit der Ladungstransport behindert wird.

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Polymeren, die oft in Polymerelektrolyten verwendet werden. Daten aus Lit. [12–14]

Polymer	Dielektrizitätskonstante $\epsilon^{[a]}$	Löslichkeitsparameter $\delta/[J\text{ cm}^{-3}]^{0.5}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$
PEO	10–15	20.2	–50	65
PAN	5.5	25.27–31.51	97	319
PVdF ^[b]	8.2–10.5	—	–40	165
PVdF-HFP ^[c]	7.9–10.0	—	–36	142
PMMA	3.0	17.39–27.21	105	amorph

[a] Bei 1 kHz, [b] Kynar 740, [c] Kynar FLEX 2801.

Bei dem Vergleich der Eigenschaften von Polymerelektrolytensystemen muss beachtet werden, dass sich Polymersysteme oft nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden. Die resultierenden langen Relaxationszeiten sind besonders beim Vergleich unterschiedlicher Systeme ein Problem.

Der Ionentransport in PEO-Polymerelektrolyten ist der am besten untersuchte. Werden PEO und Lithiumsalze mit geringer Gitterenergie gemischt, steigt die Glasübergangstemperatur T_g der Mischungen an. Dies röhrt von der Koordinierung von Li^+ durch die Ether-Sauerstoffatome her, wodurch die Bewegung der Polymerketten gehemmt wird.^[8]

Je nach Art der Anionen und relativer Menge an Leitsalz werden unterschiedliche $\text{PEO}_x\text{:Li}^+$ -Phasen gebildet.^[8,9] In den PEO-Salz-Mischungen winden sich die Polymerketten spiralförmig um die Lithiumkationen, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung von einer unterschiedlichen Anzahl Sauerstoffatome (4 oder 5), die als Lewis-Basen fungieren, koordiniert werden.^[10] Je nach Zusammensetzung sind auch die Anionen mit Li^+ koordiniert, insbesondere bei höheren Salzkonzentrationen.^[11] Die Ionenleitung findet statt, indem die Koordination zu einem der Sauerstoffatome aufgelöst und zum nächsten aufgebaut wird (Abbildung 1). Dies wird maßgeblich durch die Temperatur beeinflusst, die als Maß für die zur Kettenbewegung verfügbare Energie aufgefasst werden kann, entsprechend dem „free volume model“ (auch bekannt als „dynamic percolation model“).^[12]

Polymerisierte ILs (PILs) sind Polymere, die von ionischen Flüssigkeiten abgeleitet sind und in denen entweder das Kation (KPIls) oder das Anion (APIls) oder beide im Polymerrückgrat eingebunden sind. Sofern nicht im Rückgrat eingebunden, ist das Gegenion frei. Die Leitfähigkeit von PILs wird meist ohne Zugabe eines weiteren Salzes bestimmt, da sie auch für andere Anwendungen wie Binder oder Trennmembranen verwendet werden.^[13]

Es besteht jedoch ein starker Einfluss des Anions auf die T_g und die Ionenleitfähigkeit von PILs.^[14] So können erhebliche Mengen an Lithiumsalz mit großen Anionen beigemischt werden, vorzugsweise mit dem gleichen Anion, das bereits in der (kationischen) PIL vorliegt. Mischungen des KPIl Poly(diallyldimethylammonium)-bis(trifluormethansulfonyl)imid [PPyr₁₁TFSI] mit bis zu 30 Gew.-% LiTFSI wurden untersucht, teilweise mit Zusatz einer weiteren ionischen Flüssigkeit.^[15] Solche Mischungen müssen einen anderen Mechanismus der Lithiumionenleitung aufweisen als PEO-Salz-Mischungen: Im PPyr₁₁-Rückgrat sind die katio-

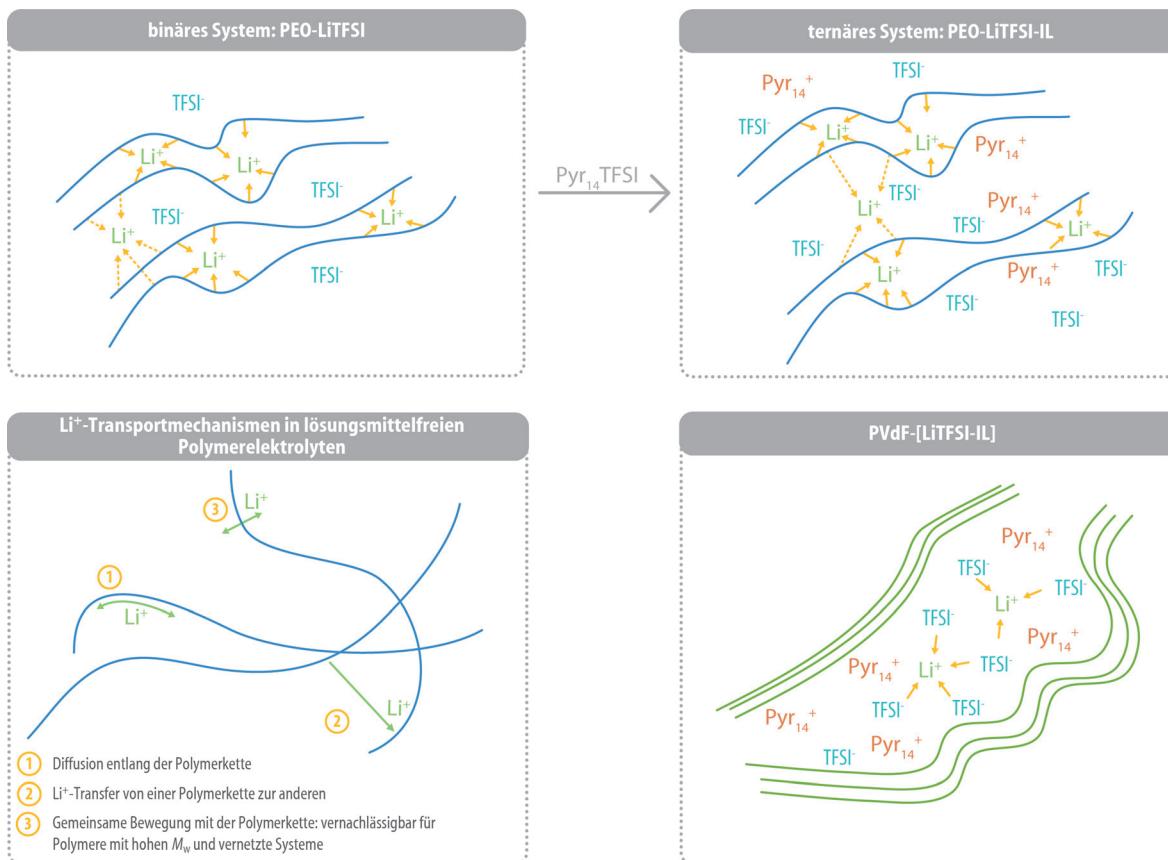


Abbildung 1. a) Li^+ -Koordination und c) Li^+ -Transportmechanismen (aus Lit. [36]) in PEO-basierten binären Polymerelektrolyten. Li^+ -Koordination in ternären Polymerelektrolyten mit b) aktiven Polymeren (z. B. PEO) und d) inaktiven Polymeren (z. B. PVdF).

nischen Spezies miteinander verbunden, sodass die Koordination von Li^+ unwahrscheinlich ist.^[15a] Die gefundenen Ionenleitfähigkeiten reichen von $3.15 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ bis $9.98 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$, mit steigendem LiTFSI-Anteil.

Matsumi et al. untersuchten 1,3-Diallylimidazolium-basierte KPILs^[16] mit Methoxybor- oder Mesitylboran-Einheiten im Polymerrückgrat, um die TFSI-Anionen zu immobilisieren. Die PILs wurden mit äquimolaren Mengen an LiTFSI gemischt, wodurch Ionenleitfähigkeiten von je $3.7 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ und $1.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 50°C erreicht wurden. Wenn LiTFSI durch Lithiumtriflat (LiTf) ersetzt wird, sinkt die Ionenleitfähigkeit um zwei Größenordnungen und die T_g steigt signifikant. Von Ogihara et al. wurde beobachtet, dass die Ionenleitfähigkeit diverser KPILs mit TFSI als Anion bei Zugabe von LiTFSI und Polymerisation in Gegenwart eines Vernetzungsmittels sinkt.^[17]

PEO und PILs sind die Polymere, bei denen eine starke Wechselwirkung sowie Ionenleitung auf Basis von Kettensegmentbewegung häufig berichtet wird. Im Folgenden wird der Fokus auf diesen und abgewandelten Systemen liegen, auch bei dem Vergleich der Leistungsfähigkeit. Andere Polymere werden erwähnt, um andere Funktionsweisen gegenüberzustellen.

Wird LiTf mit Polyacrylnitril (PAN) gemischt, führt dies zu einer Schwächung der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den CN-Gruppen der Polymerketten und zu einer CN-Li-Koordinierung.^[18] Die Zugabe von Salz senkt, im Gegen-

satz zu PEO, die T_g . Letzteres kann durch die Schwächung der Wechselwirkungen sowie durch eine Zunahme des freien Volumens im Material erklärt werden. Obwohl die Lithium-Ionen mit den funktionellen Gruppen des Polymers wechselwirken, sind die Polymerketten im PAN-LiBF₄-System nicht am Ionentransport beteiligt.^[19] Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der sehr geringen Ionenleitfähigkeit der Polymer-Salz-Mischung. Bei geringen bis mäßigen Salzkonzentrationen liegt die Leitfähigkeit im Bereich von 10^{-9} Scm^{-1} bei $> 100^\circ\text{C}$.

Von Poly(vinylidenfluorid) (PVdF) und dem verwandten Copolymer Poly(vinylidenfluorid-*co*-hexafluorpropan) (PVdF-HFP) ist keine Komplexbildung mit Salzen zu erwarten. Obwohl beide Polymere Elastomere sind und eine vergleichsweise hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, sind sie inert, hydrophob und chemisch hoch beständig. Da die fluorierten Alkylketten nicht als Lewis-Donor fungieren können, wird kein Komplex gebildet.

Polymethacrylate wurden bislang meist zusammen mit organischen Elektrolyten für Batterieanwendungen untersucht. Sie beinhalten eine Esterfunktion im Polymerrückgrat und bieten die Möglichkeit, unterschiedlichste funktionalisierte Alkylketten anzuhängen. Mittels FTIR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass Esterfunktionen mit Lithiumionen wechselwirken können.^[20] Meistens sind die angehängten funktionellen Gruppen Methyl- oder Alkylgruppen mit Etherfunktionen.

2.2. Wechselwirkung zwischen Polymeren und ionischen Flüssigkeiten

Der Ausdruck „plasticizer“, zu Deutsch „Weichmacher“, findet sich häufig in der Literatur zu Polymerelektrolyten. In der Polymerchemie wird damit ein Stoff beschrieben, der Polymereigenschaften wie Härte, Flexibilität oder Stoßfestigkeit verändert.^[21] Im Bereich der Polymerelektrolyte wird der Begriff „plasticizer“ oft für Additive verwendet, die die Glasübergangstemperatur des Polymers herabsetzen und damit die Ionenleitfähigkeit verbessern. Man spricht in diesem Zusammenhang aber auch von einem „plasticizer“, wenn dieser die Sprödigkeit herabgesetzt oder die Flexibilität oder Verarbeitbarkeit des Polymerelektrolyten verbessert. Werden hierfür organische Elektrolyte eingesetzt, geht dies oft mit einer Gelierung des Polymerelektrolyten einher. Es sollte beachtet werden, dass der physikalische Hintergrund der induzierten Veränderungen nicht bei jeder hinzugegebenen flüssigen Chemikalie der gleiche ist. Zudem hängen die Wechselwirkungen nicht nur von der chemischen Struktur, sondern auch von der (thermischen) Vorgeschichte des Polymers ab. Ein Polymer, das erhitzt und schnell abgekühlt wurde, kann beispielsweise einen veränderten Anteil kristalliner Phase aufweisen, was wiederum die Wirkung eines Weichmachers beeinflussen kann.

In diesem Abschnitt beschäftigen wir uns nur mit externen Weichmachern, also mit Stoffen, die zu einem Polymer hinzugefügt werden und mit ihm wechselwirken. Dagegen sind interne Weichmacher ein Teil des Polymergerüsts, und sie erhöhen z.B. den amorphen Anteil, indem sie Kristallisierung verhindern. Die Stoffe, die als Weichmacher verwendet werden, können in diesem Zusammenhang am besten eingeteilt werden in: ionische Flüssigkeiten, konventionelle organische Elektrolyte, Monomer-/Oligomereinheiten des Polymers und andere organische Lösungsmittel und Stoffe.

Aus Tabelle 3 wird deutlich, dass die Eigenschaften der häufig eingesetzten Weichmacher sehr unterschiedlich sind und sich daher ihre Funktionsweisen unterscheiden. Neben den Unterschieden hinsichtlich Schmelz- und Siedetemperatur oder der Viskosität führt natürlich der ionische Charakter der ionischen Flüssigkeiten zu unterschiedlichen Wechselwirkungen. Für praktische Anwendungen sind die Vorteile der ionischen Flüssigkeiten bezüglich Dampfdruck und thermischer Stabilität offensichtlich. Die höhere Viskosität ist allerdings ein Problem, das besonders beachtet werden muss,

wenn ionische Flüssigkeiten mit nichtwechselwirkenden Polymeren verarbeitet werden, in denen sie ausschließlich das Leitsalz lösen.

Die Wechselwirkungen zwischen Polymeren und ionischen Flüssigkeiten sind nur wenig charakterisiert, da insbesondere im Rahmen von Batterieanwendungen der Einsatz mit einem Leitsalz interessiert. Gelegentlich werden Polymere mit ILs für Anwendungen in Farbstoffsolarzellen, Superkondensatoren oder Brennstoffzellen untersucht, allerdings sind die verwendeten ionischen Flüssigkeiten zumeist nicht für Batterieanwendungen geeignet.

Mischungen von PEO mit ionischen Flüssigkeiten wurden untersucht und auf Grundlage der HSAB-Theorie (harte und weiche Säuren und Basen, nach Pearson) interpretiert. Das Ether-Sauerstoffatom ist eine harte Base, die in Abhängigkeit der Härte der Kationen in der ionischen Flüssigkeit zu unterschiedlichen Wechselwirkungen führt: Ionische Flüssigkeiten mit relativ harten Kationen, wie Imidazolium-Gruppen, sind gute mit PEO mischbar, während weiche Kationen, wie Pyrrolidinium-Gruppen, eine schlechte bis gar keine Mischbarkeit bedingen. Im ersten Fall ist die Ionenleitfähigkeit der Mischung abhängig vom IL-Gehalt, während dies im zweiten Fall nicht zutrifft. Eine Mischung aus PEO und einem Überschuss an $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ führt nach Erhitzen zu einer trüben Suspension bei 25 °C. Die Ionenleitfähigkeit in PEO-IL-Mischungen wird IL-Anteilen im Material zugeschrieben, das als mikrophasensepariert gilt.^[22] Durch Simulationen werden verbleibende Ionenpaare in der Mischung vorhergesagt.^[23]

Von Susan et al. wurde die radikalische Polymerisation von sieben unterschiedlichen Vinylmonomeren in Gegenwart von $\text{Im}_{12}\text{TFSI}$ untersucht. Es wurde gezeigt, dass PMMA und Poly(methylacrylat) mit der ionischen Flüssigkeit kompatibel sind, während dies nicht der Fall ist für PAN, Polystyrol, Poly(2-hydroxyethylmethacrylat) und Poly(acrylamid).

Des Weiteren wurden Mischungen von ILs und PILs mit IL-Anteil bis 50 Gew.-% untersucht.^[15a] Keine der Mischungen zeigte Phasentrennung, da die beiden Komponenten sich sehr ähnlich sind. Die untersuchte PILs und ILs schienen in jedem Verhältnis mischbar zu sein, wobei die Zugabe von IL die Mischungen klebriger werden ließ. PVdF-HFP bildet bei Mischung mit ILs ein Gel, in dem das Polymer nicht gelöst ist, sondern als inerter Träger für die ionische Flüssigkeit fungiert.

2.3. Wechselwirkungen zwischen ionischen Flüssigkeiten und Lithiumsalzen

Viele Mischungen aus ionischer Flüssigkeit und Lithiumsalz wurden als Elektrolyte für Sekundärbatterien untersucht.^[25] Wie bei anderen Elektrolytmischungen wird die Leitfähigkeit maßgeblich durch die Viskosität der Mischung bestimmt,^[25b,26] wobei in reinen ionischen Flüssigkeiten die Wechselwirkung zwischen Anion und

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften häufig verwendeter Weichmacher in Polymerelektrolyten.

Chemikalie	$T_B/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\eta^{[a]}/\text{mPa s}$	$\rho^{[b]}/\text{g cm}^{-3}$	Dampfdruck/kPa
Dimethylcarbonat (DMC)	90	2.4	0.585	1.0697	2.40 (21 °C)
Diethylcarbonat (DEC)	126	-43.0	0.748	0.9752	1.63 (25 °C)
Propylencarbonat (PC)	242	-48.8	2.53	1.2047	0.004–0.017 (20 °C)
Ethylencarbonat (EC)	248	-36.4	1.93 (40 °C)	1.321 (25 °C)	0.003 (25 °C)
$\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$	–	-6.3	60 ± 3	1.41	–
$\text{Pyr}_{1,20}\text{TFSI}$	–	k.A.	57.6	1.40	–
$\text{Im}_{12}\text{TFSI}$	–	-15 bis -3	34 (20 °C)	1.52	–
$\text{Pip}_{13}\text{TFSI}$	–	8.7	117	–	–

[a] Bei 25 °C, wenn nicht anders angegeben. [b] Bei 20 °C, wenn nicht anders angegeben. k.A. = keine Angabe.

Kation von größerer Bedeutung zu sein scheint.^[27] Die Viskosität und Leitfähigkeit zeigen praktisch die gleiche Temperaturabhängigkeit im Arrhenius-Graph, wie aus Abbildung 2 deutlich wird, wo Viskosität und Leitfähigkeit gegenüber aufgetragen sind. Dieser Zusammenhang wurde bei der T_G und der Leitfähigkeit von ternären Polymerelektrolyten nicht gefunden.

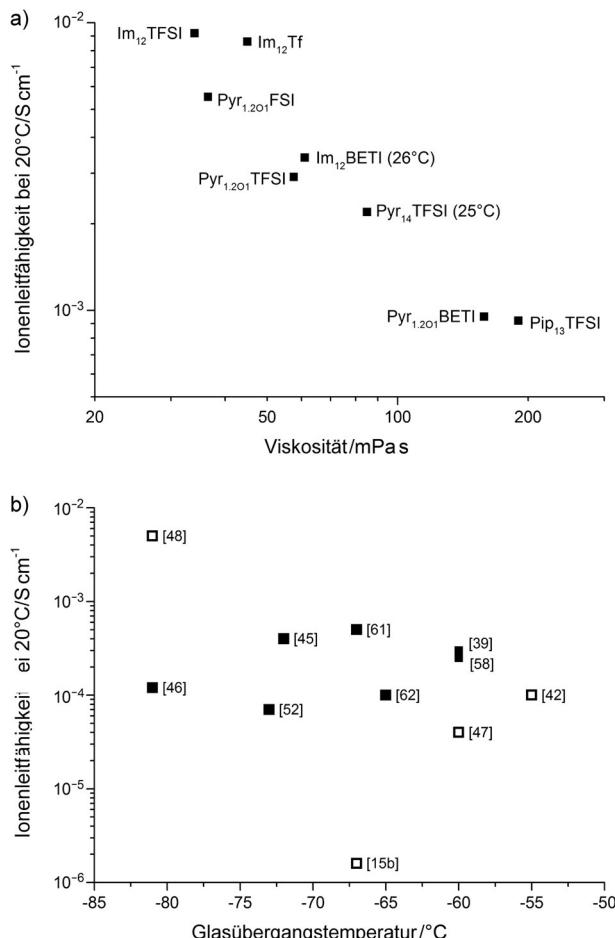


Abbildung 2. Verhältnis zwischen a) Viskosität und Leitfähigkeit von ILs sowie von b) T_G und Leitfähigkeit in ternären Polymerelektrolyten. Gefüllte Quadrate stehen für PEO-basierte Systeme, leere für PIL-basierte (Literaturdaten).

Die Wechselwirkungen zwischen Lithiumkationen und den Anionen der Mischung wurden mittels NMR- und Raman-Spektroskopie untersucht, auch zusammen mit Simulationsmethoden.^[25c,28] Es konnte gezeigt werden, dass der Li⁺-Transport primär über den „structure diffusion mechanism“ abläuft, wobei ein Anionenaustausch in der engsten Solvathülle stattfindet, und nicht über eine Diffusion von Lithiumkationen zusammen mit der Solvathülle („vehicular mechanism“).^[29] In einer LiTFSI/PYR₁₄TFSI-Mischung (molares Verhältnis 1:9) wird in einem 2D-NMR-Experiment für die Li⁺- und TFSI⁻-Ionen die gleiche molekulare Umgebung gemessen, was als Hinweis auf starke [Li(TFSI⁻)_x]^{(x-1)-}-Addukte interpretiert wird.^[28c] Die durchschnittliche Zahl an TFSI-Anionen, die von Li⁺ koordiniert werden, variiert mit

der Konzentration an LiTFSI und beträgt 4 bei geringen Salzkonzentrationen bzw. 2 bei einem molaren Verhältnis von mehr als 0.15.^[28a]

3. Ternäre Polymerelektrolytsysteme

Abschnitt 2 verdeutlicht, dass der größte Nachteil der binären Polymer-Salz-Systeme ihre niedrige Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur ist. Es wurde gezeigt, dass Polymere unterschiedliche Wechselwirkungen mit Lithiumsalzen und Weichmachern eingehen, wobei entsprechende ionische Flüssigkeiten als einzige Stoffgruppe die Sicherheit nicht herabsetzen. In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen von ionischen Flüssigkeiten und Leitsalzen mit unterschiedlichen Polymeren als Wirtmaterialien diskutiert. Dies gibt einen Überblick über 20 Jahre Forschung auf dem Feld von ternären Polymerelektrolyten und zeigt den bereits erzielten Fortschritt in der Entwicklung von Polymerelektrolyten für Batterieanwendungen. Die beiden vielversprechendsten Ansätze – das Vernetzen des Polymers und die Zugabe von anorganischen Füllstoffen – werden vorgestellt und diskutiert. Schließlich betrachten wir Ergebnisse beim Einsatz von ternären Polymerelektrolyten in Lithiummetallpolymerbatterien (LMPB).

3.1. Vergleich der Wechselwirkungen in ternären Systemen

Wie bereits erwähnt, wechselwirken einige Polymere stark mit Lithiumionen, während andere vor allem oder ausschließlich eine inerte Matrix darstellen. Der Effekt von Weichmachern kann am besten verstanden werden, wenn die Wechselwirkung mit Polymer und Salz betrachtet wird. Es zeigt sich, dass nur einige, auf wechselwirkenden Polymeren (bspw. PEO oder PILs) basierende Elektrolytssysteme starke Verbesserungen durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten aufweisen. PILs wie auch PAN werden seit 1993 in ternären Polymerelektrolyten verwendet.^[30] Systeme auf Basis von PEO folgten 10 Jahre später.^[31] Copolymeren, die oft Ethylenoxid-Gruppen oder Einheiten ionischer Flüssigkeiten mit Acrylaten kombinieren, sind eine weitere Gruppe häufig untersuchter Wirtpolymere für ternäre Elektrolyten. Das wichtigste „inaktive“ Polymer (das weder mit Salz noch mit ionischen Flüssigkeiten wechselwirkt) ist PVdF.

Die Funktion von PVdF in einem Polymerelektrolyten ist es, dessen mechanische Stabilität sicherzustellen. So werden Kurzschlüsse zwischen Anode und Kathode sowie ein Auslaufen des Elektrolyten bei Beschädigung der Zelle verhindert. Das Polymer dient als Separator und Wirtmaterial des flüssigen Elektrolyten (Lösungsmittel und Lithiumsalz). Folglich werden eine hohe Porosität und ein geringer Polymeranteil im Verhältnis zum flüssigen Elektrolyten angestrebt.

Kurz nach der Entdeckung ternärer Polymerelektrolyte verglichen Sutto et al. in einer Studie PEO- und PVdF-„Gele“ mit Im_{1,1,3}BF₄ und Im_{1,1,3}PF₆ sowie 0.5 M des entsprechenden Lithiumsalzes. Sie kamen zu dem Schluss, dass PVdF überlegen ist, da es mit Mischungen aus Lithiumsalzen und

ionischen Flüssigkeiten ionenleitende Kanäle bilden kann (Abbildung 1d), die mit den wassergefüllten Kanälen in Nafion vergleichbar sind.^[32] Singh und Sekhon kamen zu demselben Resultat für ternäre Elektrolyte mit einer Mischung aus 0.5M LiTf in 2,3-Dimethyl-1-octylimidazoliumtriflat (IM_{1.1.8}Tf).^[33] Allerdings weisen solche PVdF-Gele in der Regel eine geringere Leitfähigkeit auf als Systeme mit einem Separator (etwa IL-Elektrolyte, kombiniert mit Glasfaser- oder keramischen Separatoren).^[34] Folglich werden Artikel über ternäre PVdF-IL-Elektrolyte in diesem Aufsatz nicht weiter berücksichtigt.

Im Fall von PEO als Wirkpolymer wechselwirken die Sauerstoffatome der Ethergruppen mit Lithiumionen. Die Gruppe von Ohno erklärt dies mit dem „harten“ Charakter der beiden funktionellen Gruppen.^[22] Anders als in binären Systemen können ionische Flüssigkeiten in ternären Polymerelektrolyten entweder mit dem Wirkpolymer wechselwirken, wie im Fall von Imidazoliumkationen und PEO, wodurch die Ionenleitfähigkeit sinkt,^[22] oder es findet keine Wechselwirkung statt, wodurch die Mobilität der Polymerketten erhöht wird (Abbildung 1b). Für Pyr₁₄TFSI enthaltende Polymerelektrolyte konnten mit Raman-Spektroskopie keine Wechselwirkungen zwischen Lithium-Kationen und TFSI-Anionen festgestellt werden, wenn das EO/LiTFSI-Verhältnis ≥ 10 war.^[35] 2013 führten Chaurasia et al. Raman-Untersuchungen an ternären Systemen mit IM₁₄PF₆ und dem entsprechenden Lithiumsalz in PEO durch.^[36] Polymer-Kationen-Wechselwirkungen zwischen Ethergruppen und Lithium oder Imidazolium wurden ebenso identifiziert wie Kontaktionspaare beider Kationen mit PF₆⁻.

In einer theoretischen Studie modellierten Diddens und Heuer die Effekte von ionischen Flüssigkeiten in ternären Polymerelektrolyten.^[37] Dabei wurde festgestellt, dass Li⁺ praktisch vollständig von PEO koordiniert ist und der Lithiumtransport somit über die Polymerketten erfolgt. Es wurden zwei Effekte von ILs identifiziert, wie in Abbildung 1c dargestellt. Erstens führt die Zugabe von IL zu einer Verdünnung des Elektrolyten, wodurch die Übertragung von Lithiumkationen zwischen den Ketten leicht verringert wird. Der dominierende Effekt ist jedoch die Verstärkung der Segmentbewegung der PEO-Ketten, die insgesamt zu einem höheren Lithiumdiffusionsvermögen in ternären Systemen führt.

Andere Mechanismen sind in Polyelektrolyten und deren Unterkategorie PILs zu finden. Hier beschäftigten sich bisher die meisten Studien mit Polykationen, da es schwieriger ist, die perfluorierten Anionen von ionischen Flüssigkeiten zu polymerisieren.^[13] Zudem kann die starke Koordinierung von Lithium an Polyanionen die Lithiummobilität verringern. Sun et al. untersuchten einen Lithium-Polyelektrolyten, Poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propansulfonat) [LiPAMPS], in Kombination mit der ionischen Flüssigkeit N_{6,4,4}CH₃SO₃.^[38] Aufgrund der mehrzähligen Koordinierung war die Lithiummobilität im Homopolymer gering. Dieser Effekt konnte durch die Einführung von 90 Mol-% N-Vinylformamid (PVF) als Copolymer reduziert werden. Die Ionenleitfähigkeit im Copolymer war mehrfach höher, obwohl der Lithiumgehalt um den Faktor 4 reduziert war. Andere Polyanionen imitieren TFSI, Tricyanomethanid (TCM) und Dicyan-

amid (DCA),^[39] wobei die Ionenleitfähigkeit mit dem Pyr₁₄⁺-Gegenion bei 25°C sehr niedrig war (2.0×10^{-8} – 1.6×10^{-7} Scm⁻¹). Ein anderes Konzept ist das Immobilisieren von Anionen in PILs. Borsäureester konnten als Anionenrezeptoren in das Polymerrückgrat von Polykationen eingefügt werden, um die Lithiumüberführungszahl zu erhöhen.^[16] Allerdings wurde der Effekt der hohen Überführungszahl auf den Li⁺-Grenzstrom nicht in Batterietests verifiziert. Oft werden Spacer wie Ethylenoxy-^[40] oder Kohlenwasserstoffeinheiten^[17] zwischen das Polymerrückgrat und die ionischen Endgruppen eingefügt, um die Flexibilität des Polymers zu erhöhen.

3.2. Die Entwicklung ternärer Polymerelektrolyte

Die Arbeitsgruppe von Watanabe stellte 1993^[30] und 1995^[4b] ein ternäres System auf Basis eines PIL, eines 1-Butylpyridiniumhalogenides (Cl oder Br) und AlCl₃ vor. 1996 präsentierten sie einen IL-Elektrolyten mit LiTFSI, Lithiumacetat (LiOAc) und Trimethylammoniumbenzoat (TEMAB). Dabei wurden sowohl die Eigenschaften des IL-Elektrolyten als auch dessen Komplexe mit Poly(acrylnitril) (PAN) und Poly(vinylbutyral) untersucht.^[4a]

2003 präsentierte Shin et al. eine Grundlagenstudie zu ternären Elektrolyten auf der Basis von PEO, Pyr₁₃TFSI und LiTFSI.^[31] Die Effekte bei Zugabe von verschiedenen Mengen der ionischen Flüssigkeit wurden untersucht. Weiterhin wurde eine Zelle mit dem Elektrolyten, einer Lithiummetallanode sowie einer Kompositkathode getestet, die vielversprechende Leistungen bei relativ niedrigen Temperaturen (60°C) erbrachte. Die Kompositkathode bestand aus V₂O₅ und Leitkohlenstoff, eingebettet in den ternären Elektrolyten. Einige Jahre später stellte die Gruppe eine Studie zu ternären Elektrolyten mit Pyr_{1x}TFSI vor, mit x = n-Propyl (n3), sec-Propyl (sec3), n-Butyl (n4), sec-Butyl (sec4), Isobutyl (iso4), n-Pentyl (n5). Dabei wurde Pyr_{1n4}TFSI als das leistungsfähigste System identifiziert.^[41] Abbildung 3 zeigt einen typischen, vollständig amorphen ternären Polymerelektrolyten. Der plastifizierende Effekt der ionischen Flüssigkeiten wird beim Strecken und Relaxieren sichtbar.

Pappenfus et al. untersuchten 2004 eine äquimolare Mischung von Tetraethylenglykoldimethylether (Tetraglyme, G4) und LiTFSI, die den Komplex [Li(G4)]TFSI bilden, in Kombination mit zwei PILs.^[42] Die Mischung wurde als RTIL bezeichnet, obwohl es sich um einen Komplex eines Salzes mit einer ungeladenen Spezies handelt. Später führten Angell et al. die „solvatisierte“ bzw. „Chelat“-Definition für diese Gruppe von ionischen Flüssigkeiten ein.^[43] Die Arbeitsgruppe von Watanabe veröffentlichte vor kurzem Kriterien für diese neue Familie von ILs^[44] sowie die Verwendung von [Li(G4)]TFSI in Polymerelektrolyten.^[45] Ein Vergleich von [Li(G4)]TFSI in verschiedenen Wirkpolymeren (PEO, PMMA und Poly(butyralacrylat)) ergab, dass es lediglich im Fall von PEO zu einem Ligandenaustausch zwischen Tetraglyme und Polymer kommt.

Ein ternärer Elektrolyt mit 1M LiBF₄ in Im₁₂BF₄ in einem stark verzweigten polymerisierten Polyethylenglykoldiacrylat (PPEGDA) wurde 2003 in Zellen mit Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ und

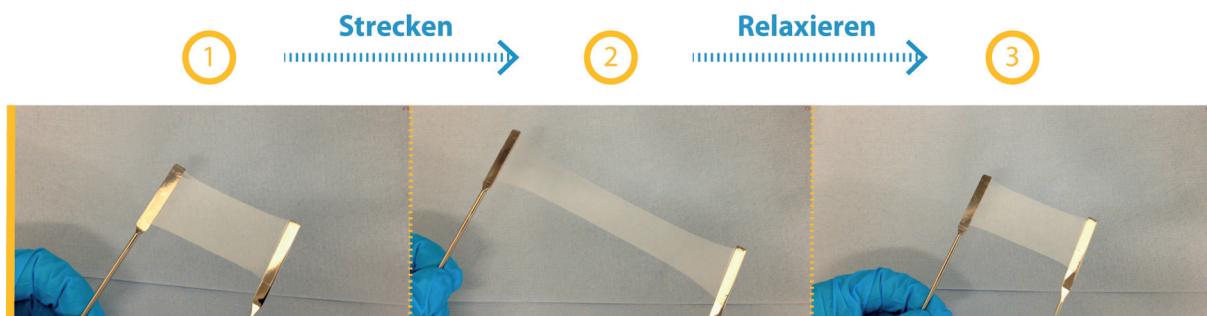


Abbildung 3. Mechanische Eigenschaften eines ternären PEO-LiTFSI-Pyr₁₄TFSI-Polymerelektrolyten.

LiCoO₂ getestet.^[46] Die beiden Acrylgruppen des Makromonomers ($M_w = 600$) sorgten für einen hohen Vernetzungsgrad; folglich wurden nur 15 Gew.-% Polymer benötigt, um die Matrix des Elektrolyten zu bilden.

2005 präsentierte die Arbeitsgruppe von Watanabe einen binären Elektrolyten, in dem ein RTIL mit Li⁺ als Kation in P(EO/PO)triacrylat eingebettet ist.^[47] Obwohl schon das reine Salz Lithiumleitfähigkeit aufwies, war die Leistungsfähigkeit des entsprechenden Polymerelektrolyten nicht höher als die von PEO und LiTFSI. Die Kombination von LiPAMPS und des Copolymers LiPAMPS-PVF mit Im₁₂TCM bzw. N_{1,1,3,4}TCM untersuchten Cha et al. 2008.^[48] Wiederum war die Ionenleitfähigkeit des Copolymers trotz niedrigerem Lithiumgehalts um ein Vielfaches höher. Vergleicht man die Leitfähigkeit zweier verschiedener ionischer Flüssigkeiten, die mit dem Copolymer kombiniert werden, zeigt sich der positive Einfluss einer geringen Viskosität. Allerdings ist die Rolle der Li⁺-Kationen ungeklärt, die hohe Ionenleitfähigkeit ($5.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 25 °C) kann auch durch den großen IL-Anteil (90 Gew.-%) erklärt werden.

Das Kation 1-Butyl-4-methylpyridinium (Py₁₄) wurde 2007 von Cheng et al. in Polymerelektrolyten verwendet.^[49] Im Vergleich zu Pyrrolidinium war die Leitfähigkeit jedoch deutlich niedriger. Ternäre Polymerelektrolyte mit IM₁₂TFSI oder Pip₁₃TFSI wurden 2008 vorgestellt.^[50] Die Systeme wurden in Hinblick auf Leitfähigkeit, elektrochemische Stabilität sowie Leistungsfähigkeit in Zellen mit LiFePO₄-Kathoden getestet. Obwohl die Leitfähigkeit verbessert werden konnte, waren diese Elektrolyte noch immer teilweise kristallin. Eine verbesserte Leistungsfähigkeit mit Pip₁₃TFSI wurde 2012 von An et al. gezeigt.^[51]

Abitelli et al. untersuchten 2010 ternäre Polymerelektrolyte mit Pyrrolidiniumkationen mit einer Etherseitenkette.^[52] Es wurde erwartet, dass sowohl Pyr_{1,201}TFSI als auch Pyr_{1,2020201}TFSI die Leitfähigkeit durch die Wechselwirkung von Li⁺ mit dem mobileren Pyr⁺-Kation erhöhen.^[53] Die Polymerelektrolyte waren jedoch alle teilweise kristallin, und das elektrochemische Stabilitätsfenster (ESF) kleiner als für Pyr⁺-Kationen mit Alkylseitenketten.^[53] Ein anderes Beispiel für Polymerelektrolyte, die ein IL mit Etherseitenkette am Kation enthalten, wurde mit Pip_{1,101}TFSI ein Jahr später vorgestellt.^[54] Döbbelin et al. nutzten Pyrrolidiniummonomere mit Ethylenglykolseitenketten, um PILs herzustellen.^[55] Ein Vergleich zwischen Pyr₁₄TFSI und Pyr_{1,(20)x1}TFSI mit $x = 1-3$ ergab die höchste Leitfähigkeit für Pyr_{1,201}TFSI. Für PILs

mit den entsprechenden Monomeren ergab sich die höchste Ionenleitfähigkeit für PPyr_{1,2020201} in Kombination mit 80% Pyr_{1,201}TFSI. Ein ternärer Elektrolyt mit LiTFSI (10 Gew.-%) wies eine Leitfähigkeit von $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 60 °C auf.

Poly(diallyldimethylammonium)TFSI (PPyr₁₁TFSI) wurde zusammen mit Pyr₁₄TFSI und LiTFSI in verschiedenen PIL-IL-Verhältnissen getestet. Es wurde gezeigt, dass ein höherer IL-Anteil zu höherer Leitfähigkeit führt.^[15] Eine Ionenleitfähigkeit von $5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei 40 °C wurde für einen IL-Anteil von 60 Gew.-% festgestellt. Auflösen und Abscheiden („stripping/plating“) von Lithium wurde 4000 Stunden lang mit 0.05 mA cm^{-2} bei 40 °C durchgeführt.^[15b] Dabei stieg die Überspannung allerdings kontinuierlich an, was auf eine weniger stabile SEI im Vergleich zu PEO-basierten ternären Elektrolyten hinweist. Ein PIL-Copolymer auf der Basis von Guanidinium-IL und PMMA wurde 2011 vorgestellt.^[56] Ein Vergleich verschiedener Anionen (PF₆⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻ und TFSI) im Lithiumsalz und dem Guanidinium-IL ergab die höchste Ionenleitfähigkeit mit TFSI. Zudem erhöhte TFSI die amorphe Phase, was sich in der T_g von -60 °C zeigte (im Vergleich zu 6.4 °C mit BF₄⁻).

Triethylsulfonium (S_{2,2,2}) wurde 2011 von Fisher et al. mit vielversprechenden Ergebnissen getestet.^[57] Obwohl der Elektrolyt mit S_{2,2,2}TFSI nicht vollständig amorph war, wurden mit EO/LiTFSI/S_{2,2,2}TFSI-Mischungen im Verhältnis 20:1:1 und 20:1:1.5 hohe Ionenleitfähigkeiten bei Raumtemperatur erreicht.

Obwohl es bereits eine beachtliche Zahl an Publikationen über ternäre Polymerelektrolyte gibt, vergleichen davon nur wenige verschiedene ionische Flüssigkeiten. Unsere Arbeitsgruppe veröffentlichte vor kurzem eine Studie zu Polymerelektrolyten aus PEO, LiTFSI und einer von acht verschiedenen ILs im Molverhältnis 20:2:4.^[58] Dabei wurde festgestellt, dass die Ionenleitfähigkeit beim Ersetzen von Pyr₁₄ mit Pyr_{1,201} leicht anstieg, während sich alle anderen Eigenschaften bei den Proben mit TFSI, FSI, BETI und IM₁₄ als Anion praktisch nicht änderten. Mischungen mit BETI und IM₁₄ zeigten höhere Überspannungen beim Lithium-Stripping/Plating, vermutlich wegen der größeren Anionen. Proben mit FSI lieferten die höchsten Ionenleitfähigkeiten, jedoch kein stabiles Stripping/Plating. Fisher et al. untersuchten ternäre Polymerelektrolyte auf der Basis von Triethylsulfonium mit fünf verschiedenen Anionen: TFSI, BETI, PF₆⁻, BOB und ClO₄⁻.^[59] Dabei wurde festgestellt, dass die Lithiumüberführungsanzahl mit der Anionengröße

korreliert, wobei große Anionen zu höheren Werten führten ($\text{BETI} > \text{TFSI}$, $\text{BOB} > \text{PF}_6^-$, ClO_4^-). Zur Berechnung wurde die Methode von Evans et al. genutzt, obwohl diese lediglich für Zellen mit vernachlässigbarem Ladungsübergangswiderstand in Bezug auf den Elektrolyten entwickelt wurde und diese Voraussetzung bei Zellen mit Polymerelektrolyten in der Regel nicht erfüllt ist.^[60] In den beiden genannten Arbeiten zeigten Proben mit TFSI-Anionen die besten Ergebnisse in Bezug auf Stabilität und Leitfähigkeit in Lithiumbatterien.

Seit 2003 sind viele RTILs in ternären Polymerelektrolyten getestet worden. Es konnte gezeigt werden, dass die Zugabe von einigen ionischen Flüssigkeiten zu vollständig amorphen Elektrolyten führt, wenn das Mischungsverhältnis richtig gewählt wird.^[58, 61] Die Leistungsfähigkeit der ternären Polymerelektrolyte korreliert mit den verwendeten ILs im Hinblick auf Ionenleitfähigkeit sowie die elektrochemische und thermische Stabilität. Pyr₁₄TFSI verfügt beispielsweise über ein weites ESF und eine hohe Ionenleitfähigkeit und verbessert folglich die Leistungsfähigkeit eines Polymerelektrolyten deutlich, wenn es in diesen eingebracht wird.^[7a]

Die Entwicklung der ternären Elektrolyte in Bezug auf vollständige Amorphie, T_g , Ionenleitfähigkeit bei 20°C und 60°C sowie Grenzflächenwiderstand ist in Tabelle 4 dargestellt. Obwohl die Lithiumüberführungszahl oft berechnet wurde, haben wir diese aufgrund der bereits genannten Beschränkungen der Methode nicht mit aufgelistet.^[60] Die Ionenleitfähigkeiten bei Raum- und erhöhter Temperatur beschreiben die Fähigkeit des Polymerelektrolyten, Ionen (einschließlich Lithium) zu transportieren. Der Grenzflächenwiderstand ist der mit Abstand höchste Teilwiderstand in

Lithiumpolymerzellen. Leider wird dieser, wie auch Lithium-Stripping/Plating, selten untersucht. Somit ist es schwierig, die Leistungsfähigkeit eines Polymerelektrolyten zu beurteilen, wenn dieser nicht auch in Lithiumbatterien getestet wurde.

Es sollte erwähnt werden, dass selbst der statisch bestimmte R_{SEI} die Leistungsfähigkeit nur unzureichend beschreibt, da sich die SEI zwischen Lithium und dem Elektrolyten permanent verändert. Während die primäre SEI bei Kontakt mit dem Elektrolyten reagiert, ist auch die entstehende sekundäre SEI nicht beständig. Unserer Meinung nach ist deshalb Stripping/Plating mit Lithium am aussagekräftigsten: Das Überpotential misst indirekt den Gesamtwiderstand der Zelle, während die Entwicklung des Widerstands die Stabilität der SEI abbildet.

Abbildung 4 zeigt die zeitliche Entwicklung der Ionenleitfähigkeiten von Polymerelektrolyten mit ionischen Flüssigkeiten in den letzten Jahren. Viele Systeme erreichen eine Ionenleitfähigkeit von $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ bei RT und $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 60°C, was für praktische Anwendungen erwünscht ist. Im Unterschied zu reinen IL-Elektrolyten ist keine Abhängigkeit erkennbar zwischen Kettenbeweglichkeit (T_g) und Ionenleitfähigkeit (Abbildung 2b). Obwohl die Senkung der Kristallinität bei niedrigen Temperaturen eines der wichtigsten Ziele der Beimischung von IL zu Polymerelektrolyten ist, wurde in einigen Artikeln die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nicht untersucht.

Leider wurden nicht alle relevanten Eigenschaften in jedem Artikel untersucht, wodurch einige der Systeme in diesem Aufsatz nicht vollständig bewertet werden können. Daher empfehlen wir, folgenden Tests in zukünftigen Studien besondere Aufmerksamkeit zu widmen: thermische Stabili-

Tabelle 4: Entwicklung der Leistungsfähigkeit unterschiedlicher ternärer Elektrolyte.^[a]

Jahr	Elektrolyt-Zusammensetzung	Am. ^[b]	$T_g/^\circ\text{C}$	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ bei 20°C	$\sigma / \text{mS cm}^{-1}$ bei 60°C	$R_{\text{SEI}}/\Omega^{-1}$ bei 20°C	Lit.
1996	PAN ₄ [TEMAB ₇ LiOAc ₂ LiTFSI] ₆	–	–	1.0×10^{-6}	3.0×10^{-5}	–	[4a]
2003	PEO ₂₀ LiTFSI [Pyr ₁₃ TFSI] _{2.15}	Nein	-60	3.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	–	[31]
2003	PPEGDA _{15%} [LiBF ₄]Im ₁₂ BF ₄ 85%	–	-81	1.2×10^{-4}	1.8×10^{-4}	–	[46]
2004	[PPyr ₁₁ TFSI] _{50%} [Li(G4)]TFSI _{50%}	ja	-55	1.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	1800	[42]
2005	[PEO _{50%} [Im _{1.1.8} Tf] _{50%}]LiTf _{0.5M}	Nein	–	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-4}	–	[33]
2005	P(P[PEO-PPO]Acr ₃) _{0.84} LiTFSI-30 _{0.16}	Ja	-60	4.0×10^{-5}	2.0×10^{-4}	–	[47]
2007	PEO ₂₀ LiTFSI ₂ [Pyr ₁₄ TFSI] _{1.92}	Ja	–	1.1×10^{-4}	1.0×10^{-3}	3000	[41]
2007	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [Pyr _{4.1} TFSI] ₁	Nein	-51	–	6.0×10^{-4}	480	[49]
2008	P([AMPS-Li] ₁ -VF ₉) _{10%} [Im ₁₂ TCM] _{90%}	Ja	-81	5.0×10^{-3}	2.0×10^{-2}	–	[48]
2008	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [Pip ₁₃ TFSI] ₁	Nein	-49	–	1.2×10^{-3}	2000 (50°C)	[50]
2008	PEO ₂₀ LiTFSI ₂ [Pyr ₁₄ TFSI] ₂	Ja	-65	1.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	–	[62]
2009	[PPyr ₁₁ TFSI] _{36%} LiTFSI _{14%} [Pyr ₁₄ TFSI] _{50%}	–	–	1.0×10^{-4}	1.5×10^{-3}	–	[15a]
2010	[PPyr ₁₁ TFSI] _{28%} LiTFSI _{12%} [Pyr ₁₄ TFSI] _{60%}	Nein	-67	1.6×10^{-6}	1.0×10^{-3}	2200	[15b]
2010	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [Pyr _{1.201} TFSI] _{1.5}	Nein	-73	7.0×10^{-5}	1.4×10^{-3}	–	[52]
2011	[P(Gua ₃₃ %-MMA ₆₇ %)TFSI] _{70%} LiTFSI _{30%}	–	-60	–	1.8×10^{-4}	–	[56]
2011	[P(Gua-MMA)] _{59%} LiTFSI _{12%} [Gua ₁₃ TFSI] _{23%} [SiO ₂] _{6%}	Ja	-60	–	2.3×10^{-5}	4000 (80°C)	[63]
2011	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [S _{2.2.2} TFSI] ₁	Nein	–	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-2}	11 000	[57]
2011	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [Pip _{1.101} TFSI] ₁	Nein	–	–	6.3×10^{-4}	22 000	[54]
2012	[PPyr _{1.2020201} TFSI] _{40%} [Pyr _{1.201} TFSI] _{50%} LiTFSI _{10%}	–	–	3.5×10^{-4}	2.0×10^{-3}	–	[55]
2012	PEO ₂₀ LiTFSI ₁ [Pip ₁₃ TFSI] _{1.27}	Nein	–	2.1×10^{-4}	8.7×10^{-4}	30 000	[51]
2013	PEO ₂₀ LiTFSI ₂ [Pyr ₁₄ TFSI] ₆	Ja	-67	5.0×10^{-4}	2.5×10^{-3}	–	[61]
2015	PEO ₂₀ LiTFSI ₂ [Pyr _{1.201} TFSI] ₄	Ja	-60	2.5×10^{-4}	1.8×10^{-3}	2400	[58]
2015	PEO ₂₀ %[Li(G4)]TFSI _{80%}	–	-72	4.0×10^{-4}	2.5×10^{-4}	–	[45]

[a] Polymer_xLi-Salz_yIL_z (x, y, z = molarer Anteil), bzw. Polymer_x%Li-Salz_y%IL_z% (x%, y%, z% = Gewichtsanteil). [b] Am. = vollständig amorph. Keine Angabe: Die entsprechende Eigenschaft wurde nicht berichtet.

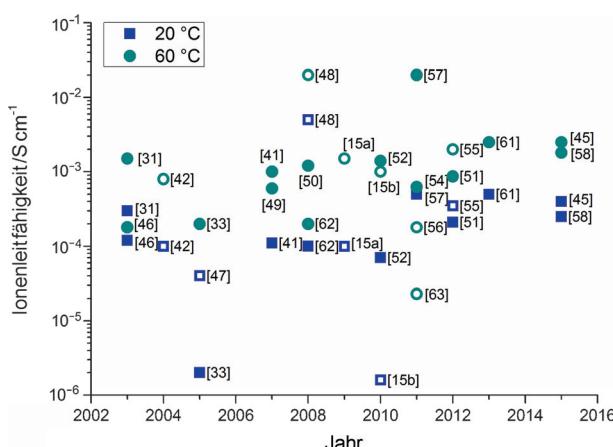


Abbildung 4. Entwicklung der Ionenleitfähigkeit für ternäre Polymerelektrolyte bei 20°C (Quadrate) und 60°C (Kreise). Gefüllte Quadrate/Punkte stehen für PEO-basierte Systeme, leere für PIL-basierte (Literaturdaten).

tät, um die Sicherheit des Systems zu belegen; DSC, um den Kristallinitätsgrad und die Homogenität (Phasentrennung) zu bestimmen; Ionenleitfähigkeit zwischen 20 und 60°C oder besser noch in einem weiteren Temperaturbereich; Lithium-Stripping/Plating oder Grenzstrommessungen in Kombination mit EIS-Untersuchung. Die Charakterisierung kann, wenn zum tieferen Verständnis nötig, von weiteren Tests wie Raman- oder FTIR-Spektroskopie, PFG-NMR, Zugfestigkeitsmessungen usw. begleitet werden. Der wichtigste Test ist jedoch der Zyklenbetrieb von Lithiummetallpolymerbatterien (LMPB) mit dem Elektrolyten.

3.3. Optimierung von ternären Polymerelektrolyten

Es wurde bisher gezeigt, dass ternäre Systeme aus Polymer, Lithiumsalz und ionischer Flüssigkeit den aktuellen Stand der Technik lösungsmittelfreier Polymerelektrolyte für Batterieanwendungen darstellen. ILs verbessern die Batterieleistung bei Raumtemperatur, ohne Nachteile bei der Sicherheit selbst im Vergleich zu binären PEO-Lithiumsalz-Elektrolyten.^[51] Seit der Einführung von ternären Polymerelektrolyten wurden hauptsächlich zwei Ansätze verfolgt, um deren Eigenschaften weiter zu verbessern: Vernetzung sowie die Zugabe von anorganischen Füllmaterialien.

Sylla et al. nutzten Dibenzoylperoxid und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Radikalinitiatoren zum Vernetzen von PEO.^[64] Das Vernetzungsmittel wurde bei 70°C aktiviert und erzeugt durch H-Abstraktion Radikale an den Polymerketten, die bei der Rekombination Vernetzungen bilden. Im binären System führte dies jedoch nicht zu wesentlichen Verbesserungen, sondern zu einer niedrigeren Ionenleitfähigkeit. Rupp et al. stellten eine Studie mit Benzophenon als Vernetzungsmittel vor, das über UV-Bestrahlung aktiviert wird.^[62] Es konnte gezeigt werden, dass der teilweise kristalline, ternäre Polymerelektrolyt $\text{PEO}_{20}\text{LiTFSI}_1[\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}]_1$ durch Vernetzen vollständig amorph wurde. Kim et al. kamen zum gleichen Ergebnis und zeigten, dass sich die amorphe

Phase durch Vernetzen stabilisieren lässt, was zu einer höheren Ionenleitfähigkeit im gesamten untersuchten Temperaturbereich zwischen –40°C und 100°C führte.^[65] Ein Dreiphasendiagramm unserer Gruppe (Abbildung 5) zeigt die Mischungsverhältnisse zwischen PEO, LiTFSI und $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$, die einen amorphen ternären Polymerelektrolyten bilden.^[61]

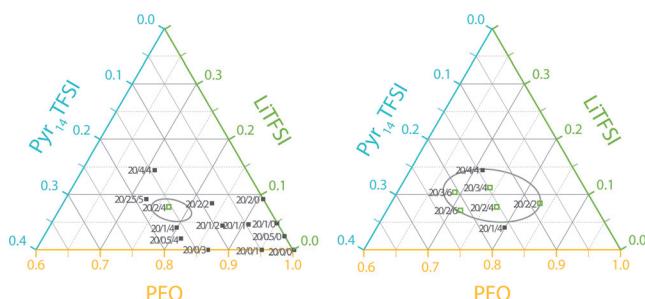


Abbildung 5. Ternäres Phasendiagramm eines PEO-LiTFSI-Pyr₁₄TFSI Polymerelektrolyten: a) nicht vernetzt und b) vernetzt. Grüne Datenpunkte stehen für thermodynamisch stabile Mischungen, die keine Phasentrennung aufweisen.

Es wurde berichtet, dass anorganische Füllmaterialien wie etwa SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 PEO-basierte Elektrolyte plastifizieren und somit deren Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen erhöhen. 1998 präsentierte Croce et al. einen Nanokompositpolymerelektrolyten auf Basis von PEO, LiClO_4 und 10 Gew.-% TiO_2 (Partikelgröße: 13 nm) mit einer Ionenleitfähigkeit von 10^{-5} Scm^{-1} bei 30°C.^[66] Der gleiche Elektrolyt mit Al_2O_3 (5.8 nm) zeigte eine niedrigere Leitfähigkeit. Ein anderer Ansatz nutzte modifizierte, mit einer ionischen Flüssigkeit gefülltes mesoporöses Siliciumdioxid.^[67] Obwohl so die Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu Polymer/Lithiumsalz und reinem SiO_2 als Additiv gesteigert werden konnte, fiel die Ionenleitfähigkeit unter 60°C deutlich ab. Ein anderes Füllmaterial, ZrO_2 , wurde 2006 vorgestellt und sorgte ebenfalls für eine Verbesserung im Vergleich zum binären System.^[68] Allerdings zeigte sich auch hier der starke Abfall der Ionenleitfähigkeit unter 60°C, was beweist, dass die Kristallisation von PEO durch die Füllmaterialien nicht vollständig verhindert wird.

Ein quartärer Polymerelektrolyt mit PIL-PMMA-Copolymer wurde 2011 von Li et al. vorgestellt.^[63] Allerdings sank die Ionenleitfähigkeit nach Zugabe von SiO_2 um den Faktor zehn. 2013 untersuchten Wetjen et al. ein quartäres System, in dem SiO_2 zu PEO, LiTFSI und $\text{Pyr}_{14}\text{TFSI}$ hinzugefügt wird.^[69] Der Schmelzpunkt konnte auf unter 50°C gesenkt werden, aber aufgrund eines niedrigen IL-Anteils war Zyklenbetrieb unter dieser Temperatur nicht erfolgreich. Es scheint folglich nicht möglich zu sein, den IL-Anteil durch Zugabe von Füllmaterialien deutlich zu senken, da das System dann bei RT nicht vollständig amorph bleibt.

3.4. Ternäre Polymerelektrolyte in Batterieanwendungen

Viele Veröffentlichungen beschreiben neben thermischen und elektrochemischen Tests auch die Anwendung der Elektrolyte in LMPBs. Da einer der größten Vorteile von Polymeren (insbesondere von PEO) die stabile SEI an Lithiummetallektroden ist, gibt es wenige Studien zu Vollzellen mit anderen Anodenmaterialien (Graphit, LTO).^[32, 46, 54]

Die Tabellen 5 und 6 zeigen, dass ein stabiler Betrieb in LMPB für mehrere hundert Zyklen mit Lithiumeisenphosphat (LFP) und Vanadiumpentoxid (V_2O_5) möglich ist. Arbeitstemperaturen unter dem Schmelzpunkt von PEO sind möglich, wenn ternäre Polymerelektrolyte eingesetzt werden. Abgesehen von einigen Studien zu $PPyr_{11}$ und Polyguanidi-

oberfläche und insbesondere in der Kathode weiterentwickelt. Erwähnenswert ist, dass weite ESF für viele ternäre Polymerelektrolyte berichtet wurden, stabiler Zyklusbetrieb jedoch nur für Niederspannungsmaterialien wie V_2O_5 und LFP gezeigt werden konnte. Tests mit NMC und NCA wiesen dagegen eine starke Abnahme der Kapazität und eine hohe irreversible Kapazität im ersten Zyklus auf, wenn als Abschaltungsspannung mehr als 4 V gewählt wurden (Obergrenze des elektrochemischen Stabilitätsfensters von PEO).^[69] Somit ist die elektrochemische Stabilität von PEO noch immer der begrenzende Faktor in praktischen Anwendungen, selbst wenn eine höhere Anodenstabilität durch Zugabe von ionischen Flüssigkeiten festgestellt wurde.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass es durch Zugabe von ionischen Flüssigkeiten möglich ist, die Ionenleitfähigkeit von PEO-basierten Elektrolyten unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers deutlich zu verbessern. In den letzten zehn Jahren wurden wesentliche Fortschritte erzielt, indem neue Mischungen aus Polymeren, Lithiumsalzen und ionischen Flüssigkeiten entwickelt wurden. Das TFSI-Anion zeigte dabei die beste Leistungsfähigkeit in Batterieanwendungen, unter anderem ein weites elektrochemisches Stabilitätsfenster, einen niedrigen Widerstand der SEI an Lithium und eine geringe Kristallinität. Pyrrolidiniumkationen mit verschiedenen Seitenketten (Pyr_{13} , Pyr_{14} und $Pyr_{1,201}$) wurden intensiv erforscht aufgrund ihrer guten Stabilität mit Lithiummetall sowie der Fähigkeit, amorphe Polymerelektrolyte zu bilden. Daneben scheint Triethylsulfonium ($S_{2,2,2}^+$) ein vielversprechendes Kation zu sein, auch wenn man auf Grundlage der begrenzten Zahl an Veröffentlichungen noch keine verlässliche Aussage über die Langzeitstabilität mit Lithium treffen kann.

Verschiedene Ansätze wurden verfolgt, um die Leistungsfähigkeit der ternären Systeme zu verbessern. Die wichtigsten sind Vernetzung der Polymermatrix, auch in Blockcopolymeren mit Ethylenoxideinheiten, sowie die Zugabe von anorganischen Füllmaterialien. Während letzteres die Leitfähigkeit

in binären Systemen deutlich erhöht, scheinen die Verbesserungen in ternären Systemen recht gering zu sein. Dagegen konnte gezeigt werden, dass Vernetzen einen positiven Einfluss auf die Bildung eines vollständig amorphen Systems hat. PILs zeigten vergleichbare Leistungen wie PEO-basierte ternäre Elektrolyte. Aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen mit PILs sind höhere IL/Polymer-Verhältnisse möglich als mit PEO. Allerdings ergibt dies in der Regel keine höheren Ionenleitfähigkeiten.

Ein verbleibendes Problem ist die Reduzierung des hohen Grenzflächenwiderstands an der Lithiumanode, die bislang jede Art von Polymerelektrolyten zeigt, ohne dabei die guten Eigenschaften wie mechanische und thermische Stabilität und Ionenleitfähigkeit zu verlieren. Auf der Kathodenseite sollte

Tabelle 5: Entwicklung von V_2O_5 -Lithiummetall-Polymerbatterien.

Jahr	Elektrolyt	T/°C	C-Rate	Zyklen	Spezifische Kapazität /mAh g ⁻¹	Lit.
2003	$PEO_{20}LiTFSI [Pyr_{13}TFSI]_{2,15}$	60	C/20	5	250	[31]
2005	$PEO_{20}LiTFSI [Pyr_{13}TFSI]_{1,94}$	60	C/2	250	150	[70]
2014	$PEO_{20}LiTFSI_2 [Pyr_{14}TFSI]_4$	40	C/10	200	250	[71]

Tabelle 6: Entwicklung von $LiFePO_4$ -Lithiummetall-Polymerbatterien.

Jahr	Elektrolyt	T/°C	C-Rate	Zyklen	Spezifische Kapazität /mAh g ⁻¹	Lit.
2005	$PEO_{20}LiTFSI [Pyr_{13}TFSI]_{1,73}$	40	C/20	50	145	[72]
2005	$PEO_{20}LiTFSI [Pyr_{13}TFSI]_{1,73}$	40	C/20	250	125	[73]
2008	$PEO_{20}LiTFSI [Im_{12}TFSI]$	50	C/20 (CC); C/5 (DC)	20	110	[50]
2010	$[PPyr_{11}TFSI]_{28\%}LiTFSI_{12\%} [Pyr_{14}TFSI]_{60\%}$	40	C/20 (CC); C/10 (DC)	70	140	[15b]
2010	$PEO_{20}LiTFSI_2 [Pyr_{14}TFSI]_4$	40	C/10	450	140	[65]
2011	$PEO_{20}LiTFSI [Pip_{1,101}TFSI]$	RT	C/20	35	120	[54]
2011	$PEO_{20}LiTFSI_2 [Pyr_{14}TFSI]_2$	40	C/5	180	160	[74]
2011	$[P(Gua-MMA)]_{59\%}LiTFSI_{12\%} [Gua_{1,3}TFSI]_{23\%} [SiO_2]_6$	80	C/10	100	130	[63]
2012	$PEO_{20}LiTFSI [Pyr_{13}TFSI]_{1,27}$	RT	C/10	20	115	[51]
2014	$PEO_{20}LiTFSI_2 [Pyr_{14}TFSI]_4$	40	C/10	100	160	[69]

nium (PGua) basieren alle Elektrolyte auf PEO. Zyklenbetrieb bei RT ergab niedrigere Entladekapazitäten (120 mAh g^{-1}),^[51, 54] während schon bei 40 °C fast die gesamte theoretische Kapazität von LFP nach hundert und mehr Zyklen erreicht wurde.^[69]

Abbildung 6 zeigt den Zyklenbetrieb einer LMPB mit LFP-Kompositkathode, in der Leitkohlenstoff und Aktivmaterial in den ternären Polymerelektrolyten eingebettet sind. Ein stabiler Betrieb war möglich mit einer spezifischen Entladekapazität von 130 mAh g^{-1} nach 250 Zyklen. Der Spannungsverlauf zeigt eine relativ große Differenz zwischen mittlerem Lade- und Entladepotential im Vergleich zu herkömmlichen flüssigen Elektrolyten. Dieser Effekt nimmt mit steigender Zyklenzahl zu, da sich die SEI auf der Lithium-

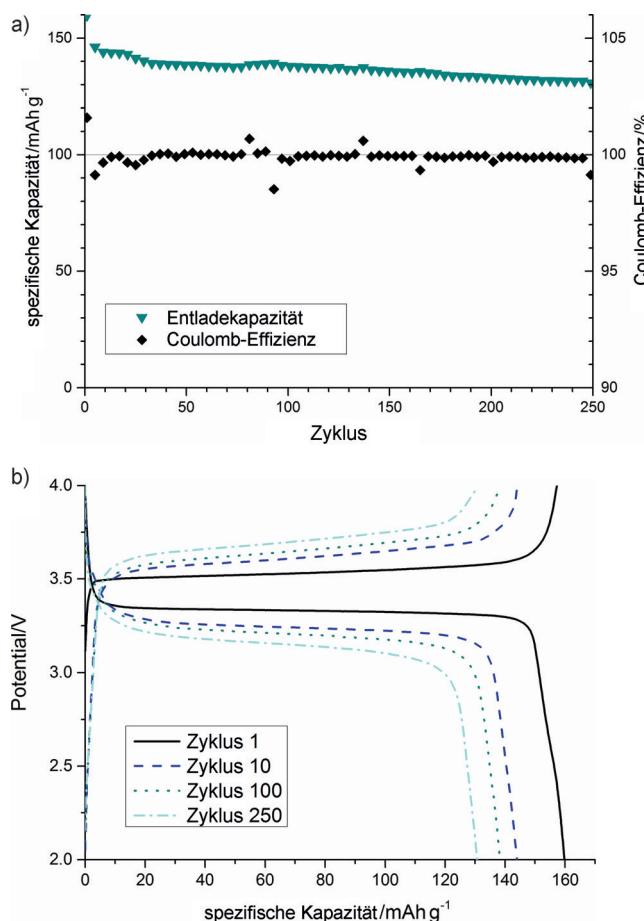


Abbildung 6. LMPB mit LFP-Kompositkathode (43 Gew.-% LFP, Beladung: 4 mg_{LFP} cm⁻², hergestellt nach Kim et al.^[73] ternärer Polymer-elektrolyt: PEO₂₀LiTFSI₂[Pyr₁₄TFSI]₄, vernetzt): a) Zyklenbetrieb mit C/10 bei 40°C; b) Spannungsprofil ausgewählter Zyklen.

weiter die Leistung der ternären Polymerelektrolyte in Batterien mit Hochvoltmaterialien verbessert werden, die noch durch die elektrochemische Stabilität von PEO begrenzt ist. Obwohl oft berichtet wurde, dass das ESF der Polymerelektrolyte durch die Zugabe von ionischen Flüssigkeiten vergrößert wird, konnte stabiler Zyklenbetrieb mit Hochvoltmaterialien gezeigt werden.

Beiträge

I.O. und H.d.V. entwarfen den Aufsatz und erstellten das Manuskript, die Abbildungen und Tabellen. S.P. und B.S. betreuten die Arbeit und prüften den Text.

Danksagung

I.O., H.d.V. und S.P. bedanken sich für finanzielle Unterstützung durch die EU über das Projekt LISSEN (Lithium Sulfur Superbattery Exploiting Nanotechnology, Fördervertrag 314282), durch die Helmholtz-Gemeinschaft über die Energie-Allianz „Stationäre elektrochemische Feststoff-

Speicher und -Wandler“ und beim Bundesministerium für Bildung und Forschung über das Projekt MEET Hi-End (Materialien und Komponenten für Batterien mit hoher Energiedichte, Fördervertrag 03X4634F). Wir danken weiterhin Solvionic für die freundliche Unterstützung hinsichtlich der Prognosen zu ionischen Flüssigkeiten.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 500–513
Angew. Chem. **2016**, *128*, 510–523

- [1] a) H. Yang, G. V. Zhuang, P. N. Ross, Jr., *J. Power Sources* **2006**, *161*, 573–579; b) J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* **2005**, *147*, 269–281; c) J. R. Dahn, E. W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 265–270; d) L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua, M. Ouyang, *J. Power Sources* **2013**, *226*, 272–288.
- [2] S. Sarabi, L. Kefsi, M. Asma, B. Robyns, *Int. J. Electr. Energy* **2013**, *1*, 256–263.
- [3] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621–629.
- [4] a) M. Watanabe, T. Mizumura, *Solid State Ionics* **1996**, *86*–8, 353–356; b) M. Watanabe, S.-i. Yamada, N. Ogata, *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 2285–2288; c) J. Fuller, A. C. Breda, R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L67–L70.
- [5] H. Yoon, G. Lane, Y. Shekibi, P. Howlett, M. Forsyth, A. Best, D. MacFarlane, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 979–986.
- [6] a) Z. Li, X. Liu, Y. Pei, J. Wang, M. He, *Green Chem.* **2012**, *14*, 2941–2950; b) N. Nishi, T. Kawakami, F. Shigematsu, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Green Chem.* **2006**, *8*, 349–355.
- [7] a) E. Quararone, P. Mustarelli, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2525–2540; b) V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro, B. Scrosati, *Electrochim. Acta* **2011**, *57*, 4–13; c) A. M. Stephan, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 21–42.
- [8] A. Vallée, S. Besner, J. Prud'Homme, *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 1579–1583.
- [9] a) G. B. Appetecchi, W. Henderson, P. Villano, M. Berrettoni, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, A1171–A1178; b) L. Edman, M. M. Doeff, *Solid State Ionics* **2003**, *158*, 177–186; c) S. Lascaud, M. Perrier, A. Vallee, S. Besner, J. Prud'homme, M. Armand, *Macromolecules* **1994**, *27*, 7469–7477; d) C. D. Robinet, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 315–325.
- [10] G. Mao, M. L. Saboungi, D. L. Price, Y. S. Badyal, H. E. Fischer, *EPL* **2001**, *54*, 347.
- [11] C. Capiglia, N. Imanishi, Y. Takeda, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A525–A531.
- [12] M. A. Ratner, D. F. Shriver, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 109–124.
- [13] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 1009–1036.
- [14] O. Green, S. Grubjesic, S. Lee, M. A. Firestone, *Polym. Rev.* **2009**, *49*, 339–360.
- [15] a) A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meazza, H. Grande, D. Mecerreyes, *J. Power Sources* **2009**, *188*, 558–563; b) G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meazza, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 3668–3675.
- [16] N. Matsumi, K. Sugai, M. Miyake, H. Ohno, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6924–6927.
- [17] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima, H. Ohno, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2614–2619.
- [18] a) H.-K. Yoon, W.-S. Chung, N.-J. Jo, *Electrochim. Acta* **2004**, *50*, 289–293; b) M. Forsyth, D. R. MacFarlane, A. J. Hill, *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 1243–1247.
- [19] N. Voigt, L. van Wüllen, *Solid State Ionics* **2012**, *208*, 8–16.
- [20] I. D. Wu, F.-C. Chang, *Polymer* **2007**, *48*, 989–996.

- [21] H. Immergut Edmund, F. M. Herman in *Plasticization and Plasticizer Processes*, Bd. 48, American Chemical Society, Washington, D.C., **1965**, S. 1–26.
- [22] A. Tsurumaki, J. Kagimoto, H. Ohno, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 1223–1228.
- [23] a) L. T. Costa, M. C. C. Ribeiro, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 164901; b) S. K. Chaurasia, R. K. Singh, S. Chandra, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, 42, 2168–2172.
- [24] M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 4976–4983.
- [25] a) W. A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2881–2885; b) M. Castriota, T. Caruso, R. G. Agostino, E. Cazzanelli, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 92–96; c) J.-C. Lassègues, J. Grondin, D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 5629–5632.
- [26] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępiak, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 5567–5580.
- [27] B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, M. Armand, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 4583–4588.
- [28] a) G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 9966–9973; b) J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Autret, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 305–314; c) F. Castiglione, E. Ragg, A. Mele, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 153–157; d) M. J. Monteiro, F. F. C. Bazito, L. J. A. Siqueira, M. C. C. Ribeiro, R. M. Torresi, *J. Phys. Chem. B* **2008**, 112, 2102–2109; e) S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 16329–16336.
- [29] O. Borodin, G. D. Smith, W. Henderson, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16879–16886.
- [30] M. Watanabe, S.-I. Yamada, K. Sanui, N. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 929–931.
- [31] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochim. Commun.* **2003**, 5, 1016–1020.
- [32] T. E. Sutto, *J. Electrochim. Soc.* **2007**, 154, P101–P107.
- [33] B. Singh, S. S. Sekhon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 16539–16543.
- [34] M. Kirchhoff, J. von Zamory, E. Paillard, S. Passerini, *Int. J. Mol. Sci.* **2014**, 15, 14868–14890.
- [35] M. Joost, M. Kunze, S. Jeong, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2012**, 86, 330–338.
- [36] S. K. Chaurasia, R. K. Singh, S. Chandra, *Vib. Spectrosc.* **2013**, 68, 190–195.
- [37] D. Diddens, A. Heuer, *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 322–326.
- [38] J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Solid State Ionics* **2002**, 147, 333–339.
- [39] A. S. Shaplov, P. S. Vlasov, M. Armand, E. I. Lozinskaya, D. O. Ponkratov, I. A. Malyskina, F. Vidal, O. V. Okatova, G. M. Pavlov, C. Wandrey, I. A. Godovikov, Y. S. Vygodskii, *Polym. Chem.* **2011**, 2, 2609–2618.
- [40] M. Yoshizawa, H. Ohno, *Chem. Lett.* **1999**, 889–890.
- [41] G.-T. Kim, G. B. Appetecchi, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Power Sources* **2007**, 171, 861–869.
- [42] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochim. Soc.* **2004**, 151, A209–A215.
- [43] C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **2012**, 154, 9–27.
- [44] T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 8761–8772.
- [45] R. Kido, K. Ueno, K. Iwata, Y. Kitazawa, S. Imaizumi, T. Mandai, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2015**, 175, 5–12.
- [46] H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Kuwana, T. Nukuda, Y. Aihara, *J. Electrochim. Soc.* **2003**, 150, A695–A700.
- [47] H. Shobukawa, H. Tokuda, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 3872–3877.
- [48] E. H. Cha, S. A. Lim, J. H. Park, D. W. Kim, D. R. Macfarlane, *J. Power Sources* **2008**, 178, 779–782.
- [49] H. Cheng, C. Zhu, B. Huang, M. Lu, Y. Yang, *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 5789–5794.
- [50] C. Zhu, H. Cheng, Y. Yang, *J. Electrochim. Soc.* **2008**, 155, A569–A575.
- [51] A. Yongxin, C. Xinqun, Z. Pengjian, L. Lixia, Y. Geping, *J. Solid State Electrochem.* **2012**, 16, 383–389.
- [52] E. Abitelli, S. Ferrari, E. Quararone, P. Mustarelli, A. Magistris, M. Fagnoni, A. Albini, C. Gerbaldi, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 5478–5484.
- [53] J. Reiter, E. Paillard, L. Grande, M. Winter, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2013**, 91, 101–107.
- [54] Y. An, X. Cheng, P. Zuo, L. Liao, G. Yin, *Mater. Chem. Phys.* **2011**, 128, 250–255.
- [55] M. Döbbelin, I. Azcune, M. Bedu, A. R. de Luzuriaga, A. Genua, V. Jovanovski, G. Cabañero, I. Odriozola, *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1583–1590.
- [56] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, *J. Membr. Sci.* **2011**, 366, 245–250.
- [57] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, P. Kofinas, *J. Power Sources* **2011**, 196, 9767–9773.
- [58] H. de Vries, S. Jeong, S. Passerini, *RSC Adv.* **2015**, 5, 13598–13606.
- [59] A. S. Fisher, M. B. Khalid, M. Widstrom, P. Kofinas, *J. Electrochim. Soc.* **2012**, 159, A592–A597.
- [60] a) J. Evans, C. A. Vincent, P. G. Bruce, *Polymer* **1987**, 28, 2324–2328; b) P. G. Bruce, J. Evans, C. A. Vincent, *Solid State Ionics* **1988**, 28–30, Part 2, 918–922.
- [61] M. Joost, G. T. Kim, M. Winter, S. Passerini, *Electrochim. Acta* **2013**, 113, 181–185.
- [62] B. Rupp, M. Schmuck, A. Balducci, M. Winter, W. Kern, *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, 2986–2990.
- [63] M. Li, L. Yang, S. Fang, S. Dong, S.-i. Hirano, K. Tachibana, *J. Power Sources* **2011**, 196, 8662–8668.
- [64] S. Sylla, J. Y. Sanchez, M. Armand, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 1699–1701.
- [65] G. T. Kim, G. B. Appetecchi, M. Carewska, M. Joost, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources* **2010**, 195, 6130–6137.
- [66] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, *Nature* **1998**, 394, 456–458.
- [67] Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, S. Panero, B. Scrosati, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A22–A25.
- [68] F. Croce, S. Sacchetti, B. Scrosati, *J. Power Sources* **2006**, 162, 685–689.
- [69] M. Wetjen, G.-T. Kim, M. Joost, G. B. Appetecchi, M. Winter, S. Passerini, *J. Power Sources* **2014**, 246, 846–857.
- [70] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *J. Electrochim. Soc.* **2005**, 152, A978–A983.
- [71] I. Osada, J. von Zamory, E. Paillard, S. Passerini, *J. Power Sources* **2014**, 271, 334–341.
- [72] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, *Electrochim. Solid-State Lett.* **2005**, 8, A125–A127.
- [73] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Scaccia, P. P. Prosini, S. Passerini, *J. Power Sources* **2006**, 156, 560–566.
- [74] G. B. Appetecchi, G. T. Kim, M. Montanino, F. Alessandrini, S. Passerini, *J. Power Sources* **2011**, 196, 6703–6709.

Eingegangen am 1. Juni 2015

Online veröffentlicht am 19. November 2015