

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
19. September 2013 (19.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/135824 A2

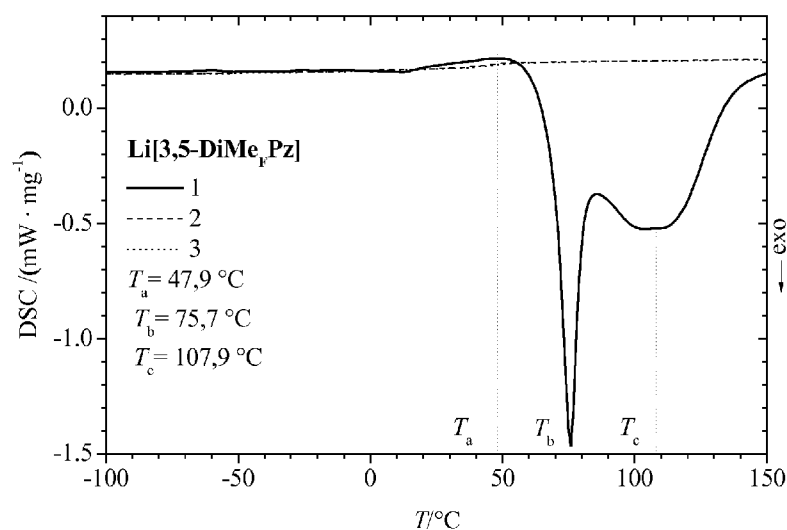
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 61/12 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/055258
- (22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2013 (14.03.2013)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2012 102 162.7 14. März 2012 (14.03.2012) DE
- (71) Anmelder: WESTFÄLISCHE WILHELMS-
UNIVERSITÄT MÜNSTER [DE/DE]; Schlossplatz 2,
48149 Münster (DE).
- (72) Erfinder: WIEMHÖFER, Hans-Dieter; Hermann-Hesse-
Straße 18, 48161 Münster (DE). GRÜNEBAUM,
Mariano; Bleckstraße 19, 59394 Nordkirchen (DE).
HILLER, Martin, Manuel; Buckstraße 23, 48151
Münster (DE).
- (74) Anwalt: ALTHAUSEN, Sonja; Michalski Hüttermann &
Partner, Patentanwälte, Hafenspitze, Speditionstrasse 21,
40221 Düsseldorf (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ION-CONDUCTIVE POLYMERIC COMPOUND FOR ELECTROCHEMICAL CELLS

(54) Bezeichnung : IONENLEITENDE POLYMERE VERBINDUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN

Figur 1



(57) Abstract: The invention relates to an ion-conductive polymeric compound that can be obtained by polymerizing a compound as per general formula (1), and to an electrolyte for electrochemical cells, containing a compound as per general formula (1) and/or ion-conductive polymeric compounds that can be obtained therefrom.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/135824 A2

SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

Ionenleitende polymere Verbindung für elektrochemische Zellen

Die Erfindung betrifft Elektrolyte für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen insbesondere Lithium-Ionen-Batterien.

In den letzten zwanzig Jahren haben sich Lithium-Ionen-Batterien im Vergleich zu anderen
5 Batteriekonzepten als das effizienteste und leistungsfähigste Batteriekonzept erwiesen, das es zurzeit auf dem Markt gibt. Durch die geringe molare Masse des Lithiums bzw. Lithiumions und dem dazu hohen Normal-Redoxpotential von $E_0 = -3,04$ V gegen Standard Wasserstoffelektrode ist das Erzielen hoher Energiedichten für Lithium-Ionen-Batterien möglich. Dadurch finden Lithium-Ionen-Batterien große Anwendung als kompakte und leichte Energiespeichermedien für beispielsweise Laptops und
10 Mobiltelefone. Ein weiteres wachsendes Anwendungsgebiet für Lithium-Ionen-Batterien ist die Anwendung als Energiespeicher für Automobile mit Elektroantrieb und Automobil-Hybridsysteme mit Elektroantrieb und Verbrennungsmotor.

Eine zentrale Komponente in Lithiumbatterien ist die Elektrolytschicht, die neben der für Leistung und
15 Wirkungsgrad wichtigen Mindestleitfähigkeit und der Langzeitstabilität beim Laden/Entladen auch die Sicherheit gegen Kurzschlüsse zwischen Anode und Kathode und gegen unkontrollierbare Reaktionen und Zersetzung bei Aufheizen garantieren muss. Lithium-Ionen-Batterien werden derzeit mit verschiedenen Elektrolytsystemen hergestellt und betrieben. Das Elektrolytsystem setzt sich hierbei aus dem Separator und dem Elektrolyten, meist eine Lösung eines Leitsalzes in einem Lösungsmittel
20 zusammen. Als Grundelektrolyt dient derzeit meist eine Lösung des Lithiumsalzes LiPF_6 in linearen und zyklischen organischen Carbonaten wie Diethylcarbonat und Ethylencarbonat.

Es gibt zwar viele Ansätze zur Verbesserung gegenwärtiger Elektrolytkomponenten, jedoch wird immer noch fast ausschließlich LiPF_6 als Leitsalz in Kombination mit organischen Lösungsmitteln
UD 40464 / SAM:AL

- 2 -

verwendet. Bisher sind keine konkurrenzfähigen alternativen Lithiumsalze in die Anwendung gelangt. LiPF_6 weist eine hohe elektrochemische Stabilität und gute Ionenleitfähigkeit auf, besitzt jedoch deutliche Nachteile, denn es bildet unter Einwirkung von Feuchtigkeitsspuren Fluorwasserstoff (HF) und Phosphorylfluorid POF_3 , welches die Lithium-Ionen-Batterien von innen zerstört. Lithium-Salze von Sulfonylimiden wie $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI) und $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ (LiBETI) wirken korrosiv und nicht passivierend auf Aluminium-Stromkollektoren. Zudem sind sie für den kommerziellen Einsatz zu teuer. Borate, beispielsweise das in der DE 198 29 030 C1 offenbarte Lithium-Bis(oxalato)borat (LiBOB), und Oxo-Phosphate weisen bedingt durch große Anionen, die die Viskosität flüssiger Elektrolyte stark erhöhen und einen niedrigen Dissoziationsgrad von Anion und Kation aufweisen, meist eine zu geringe ionische Leitfähigkeit auf. Zusätzlich wird die Leitfähigkeit durch Bildung schlecht ionenleitender Elektroden-Festkörperelektrolytphasengrenzen (engl. solid electrolyte interphase = SEI) erniedrigt.

Elektrolytlösungen werden mit verschiedenen Separatoren zwischen Anode, beispielsweise Graphit, und Kathode, beispielsweise Lithiumcobaltoxid, der Batterie eingesetzt und ermöglichen damit den Lithiumionentransport bei gleichzeitiger räumlicher Trennung der Elektroden. Der Nachteil dieses Aufbaus besteht darin, dass ein Auslaufen des Elektrolyten bei Penetration der Batterie durch Gegenstände jeglicher Art von außen nicht verhindert werden kann. Bei Verwendung von LiPF_6 kann im Penetrationsfall in Kontakt mit der feuchten Umgebungsluft oder bei Bränden giftiger Fluorwasserstoff (HF) entstehen.

Als Separatoren werden beispielsweise mehrlagige, mikroporöse Polyethylen / Polypropylenverbände oder mit keramischen Kompositmaterialien belegte Polymer-Trägerfolien wie in der Schrift DE 102009002680 offenbart verwendet. Ihr Nachteil besteht darin, dass diese Separatoren ein Auslaufen der Batterie bei Beschädigung nicht verhindern.

Eine Alternative bieten Polymerelektrolyte, beispielsweise Elektrolytsysteme für auslaufsichere Elektrolyte auf Basis von Polyethylenoxid (PEO) und darin inkorporierten Leitsalzen. Ein großer Nachteil dieser Systeme ist jedoch die vergleichbar niedrige Leitfähigkeit bei Raumtemperatur und darunter, bezogen auf Flüssig-Elektrolyt-Systeme und die damit verbundene Notwendigkeit diese

Systeme für adäquate Leitfähigkeiten auf Temperaturen deutlich über 25 °C zu heizen. Darüber hinaus weisen diese Systeme eine geringe Überföhrungszahl, die teilweise deutlich unter 0,5 liegt, auf.

Kommerzielle Lithium-Ionen-Polymerzellen basieren zum Teil auch auf Mischungen von Polyvinylidenfluorid Hexafluorpropylen-Separatoren (PVDF-HFP) mit flüssigen Elektrolyten. Bei
 5 Zugabe des Elektrolyten zur Batterie quillt das Polymer auf und ein Gel entsteht. Die Lithium-Überföhrungszahlen der flüssigen Elektrolyte liegen hier im Bereich um 0,4 und können daher bei Lade/Entladevorgängen zu Konzentrationsgradienten innerhalb der Zelle föhren, welche ein Ausfallen des Leitsalzes hervorrufen können.

10 Trotz einer Vielzahl an Ansätzen für Elektrolytkomponenten besteht ein Bedarf an alternativen Elektrolyten für die Verwendung in Lithium-Ionen Batterien.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, eine Verbindung zur Verfügung zu stellen, die mindestens einen der vorgenannten Nachteile des Standes der Technik überwindet.

15 Insbesondere lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zu Grunde, eine für Elektrolyte geeignete Verbindung zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:

20
$$M^{n+}_m X^{m-}_n \quad (1)$$

worin:

M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;

X ist wenigstens ein Heterozyklus mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und ein, zwei, drei oder vier Heteroatome
 25 ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S, oder

X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
 - lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

- 4 -

- lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril-, SF₅⁻, BF₃⁻, Guanidiny-, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril, SF₅, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Aufgabe gelöst durch eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



worin:

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,
- wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

- 5 -

- lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR' oder NR'₂ wobei R' gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

15

Überraschend wurde gefunden, dass die ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation der Anionen der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel $M^{n+}_m X^{m-}_n$ (1) einen Lithiumionen-leitenden polymerbasierten Elektrolyten und Gel-Polyelektrolyten mit hoher Lithiumionen-Leitfähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen und einer hohen Überföhrungszahl der Lithiumionen zur Verfügung stellen kann. Insbesondere ist von Vorteil, dass die ionenleitende polymere Verbindung eine hohe chemische, elektrochemische und thermische Stabilität aufweist.

20

Die ionenleitende polymere Verbindung kann ferner die Eigenschaften eines Polymerelektrolyts mit den Funktionen eines Separators und eines Leitsalzes miteinander vereinen. Ein entsprechender beispielsweise Lithiumionen leitender Gel-Polyelektrolyt, der durch in-situ Polymerisation der Anionen beispielsweise von Lithiumsalzen herstellbar ist, stellt ein neuartiges Prinzip zur Verfügung.

25

In vorteilhafter Weise ermöglichen die Anionen X^{m-} , durch eine aktivierbare Polymerisation ein anionisches Polyelektrolytgerüst aufzubauen, in dem in-situ die bereits im Salz vorhandenen Kationen M^{n+} , beispielsweise Lithiumionen, mit besonders hoher Konzentration verbleiben können. Die

30

- 6 -

ionenleitende polymere Verbindung weist eine hohe Ionen-Leitfähigkeit beispielsweise von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei -20 °C und gegenüber klassischen Salz-in-Polymerelektrolyten eine hohe Überföhrungszahl auf, die bei $t_+ = 1$ liegen kann, wenn die Verbindung vollständig polymerisiert. Dieses kann ebenfalls Salzkonzentrationsgradienten, die in gegenwärtigen Batterien zur Degradation durch feste
5 Salzablagerungen in den Elektroden föhren, verhindern. Von besonderem Vorteil ist der geringe Abfall der ionischen Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur, wodurch eine hohe ionische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen resultiert.

Die ionenleitende polymere Verbindung ist erhältlich durch Polymerisation der Anionen der
10 Verbindung $M^{n+}_m X^{m-}_n$. Die ionenleitende polymere Verbindung umfasst daher insbesondere Polymerisationsprodukte der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) beispielsweise Dimere, Trimere, Oligomere und/oder Polymere der Anionen. Der Begriff "polymere Verbindung" im Sinne der vorliegenden Anmeldung umfasst somit insbesondere Dimere, Trimere, Oligomere und/oder Polymere der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1). Die ionenleitende polymere Verbindung
15 umfasst bevorzugt Polymere der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1). Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird der Begriff "Oligomer" verwendet, um eine polymere Verbindung zu beschreiben, die aus vier und bis zu sieben oder acht Anioneneinheiten ausgebildet ist, wohingegen der Ausdruck "Polymere", wie hier verwendet, polymere Verbindungen bezeichnet, die aus einer höheren Anzahl von monomeren Einheiten ausgebildet sind. Vorzugsweise umfasst die ionenleitende
20 polymere Verbindung Polymere der Anionen, wobei diese weiterhin Dimere, Trimere und/oder Oligomere aufweisen kann.

Das Kation M^{n+} ist ein Metallkation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li^+ , Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} . Insbesondere die Alkalimetallkationen können gute Ionenleitfähigkeiten zur Verfügung stellen,
25 die eine Verwendung in Alkalimetall-Ionenbatterien ermöglicht. Das Kation M^{n+} ist bevorzugt ein Lithiumion. Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ist bevorzugt ein Lithiumsalz. Lithiumsalze und aus Lithiumsalzen polymerisierbare Verbindungen können insbesondere Polymere mit einer sehr hohen Lithiumionen-Leitfähigkeit zur Verfügung stellen.

- 7 -

In vorteilhafter Weise sind Li^+ , Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} kleine und nicht stark koordinierte Kationen, die eine Abstoßung der Anionen zueinander kompensieren und zusätzlich eine Templat-Funktion ausüben können. Bei Vorhandensein großer Kationen, wie Ammoniumionen, Methyl-n-Butylpyrrolidinium- und Methyl-n-Propyl-Piperidiniumionen, wird demgegenüber eine
5 Polymerisation bis zu einer Temperatur von 200 °C vollständig unterbunden.

Das Metallkation M^{n+} ausgewählt aus Li^+ , Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} kann einfach oder zweifach geladen sein. Vorzugsweise ist n 1 oder 2, insbesondere 1. Vorzugsweise ist m ebenfalls 1 oder 2, insbesondere
10 1.

X umfasst wenigstens einen Heterozyklus mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen und wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen. Die konjugierten Doppelbindungen ermöglichen eine Polymerisation des Anions, beispielsweise über einen Diels-Alder-Mechanismus. Nachfolgende Diels-Alder-Reaktionen können so zu einer polymeren Struktur führen.

15 Es ist bevorzugt, dass X aus einem Heterozyklus ausgebildet wird. Alternativ kann X mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C_1 - C_{10} -Alkylgruppen verbundene Heterozyklen mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen umfassen. Auch die kondensierten, direkt verbrückten oder durch Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen weisen wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen auf
20 und ermöglichen eine Polymerisation.

Unter dem Begriff „kondensierte“ Heterocyclen sind Verbindungen zu verstehen, die aus mindestens zwei benachbarten Heterocyclen X bestehen, wobei die benachbarten Ringe zwei gemeinsame Atome besitzen. Bevorzugte kondensierte Heterocyclen sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend
25 Benzindazole, Naphtindazole, Anthraindazole, Phenathroindazole, Indazole und/oder Indolide.

Unter dem Begriff „direkt verbundene“ Heterocyclen sind Verbindungen zu verstehen, die aus mindestens zwei Heterocyclen X bestehen, die über eine direkte Bindung verbunden sind, wobei die
30 benachbarten Ringe keine gemeinsamen Atome besitzen. Bevorzugte direkt verbundene Heterocyclen

sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide.

Der Heterozyklus X kann ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend
5 N, B, O und/oder S aufweisen. Vorzugsweise umfasst X ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B und/oder S, insbesondere ausgewählt aus N und/oder B. Stickstoff, Bor und Schwefel sind bevorzugt, da diese Kationen insbesondere Lithium weniger stark an sich binden als Sauerstoffatome. Dies führt zu einer schwächeren Koordinationssphäre zwischen den Anionen und dem Kation, welches dadurch eine geringere Einschränkung der Beweglichkeit des
10 Kations insbesondere Lithiums im Polymer bedingt.

In bevorzugten Ausführungsformen ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Vorzugsweise ist das heterozyklische Anion
15 X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Weiter bevorzugt ist der Heterozyklus X ausgewählt aus der Gruppe stickstoffhaltiger Heterozyklen umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide und/oder 1,3-Azaboroluide. Insbesondere kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein stickstoffhaltiger Heterozyklus
20 ausgewählt aus Pyrazoliden, Imidazoliden, Pyrroliden, 1,2,3-Triazoliden, 1,2,4-Triazoliden und/oder Tetrazoliden sein. Bevorzugt ist das heterozyklische Anion X^{m-} ein Pyrazolid. Insbesondere stickstoffhaltige Heterozyklen können in einer ionenleitenden polymeren Verbindung das Koordinationsvermögen der Anionen an ein Kation beispielsweise ein Lithiumkation verringern, was zu einer hohen ionischen Leitfähigkeit insbesondere auch bei niedrigen Temperaturen führt.

25 Weiter kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein borhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus 1,2-Azaboroluiden, 1,3-Azaboroluiden und/oder Borininuiden sein. Der Begriff „Borininuid“ bezeichnet vorliegend Benzol, das ein Boratom im Ring aufweist. Ein Vorteil borhaltiger Heterozyklen liegt darin, dass Bor-haltige Heterozyklen für eine negative Ladung nicht deprotoniert werden müssen.

- Der Heterozyklus X kann einfach oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12
- 5 Kohlenstoffatomen. Insbesondere perfluorierte Alkyl-Gruppen sind bevorzugt. Die Verwendung perfluorierter Seitenketten bietet den Vorteil, dass diese deaktivierend auf den Heterozyklus wirken. Dieser wird dadurch reaktionsträger und stabiler. Weiterhin sind perfluorierte Seitenketten stark elektronenziehend und stabilisieren die negative Ladung des Heterozyklen beispielsweise eines Pyrazolanions. Die Deprotonierung zur stabilisierten Basenform ist dadurch begünstigt. Darüber
- 10 hinaus sind perfluorierte Alkyl-Gruppen stabiler als ihre Kohlenwasserstoffanaloga. Bevorzugt sind perfluorierte C₁-C₁₀-Alkyl-Gruppen, insbesondere perfluorierte C₁-C₅-Alkyl-Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₇ und/oder C₅F₉. Bevorzugt sind lineare trifluormethyl-, pentafluorethyl-, perfluorpropyl-, perfluorbutyl- und perfluorpentyl-Gruppen.
- 15 Der Begriff "C₁-C₁₀-Alkyl" umfasst, wenn nicht anders angegeben, geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Entsprechend umfassen die Begriffe "C₁₋₁₀-Alkoxy" und "C₁₋₁₀-Alkanoyl" Alkoxy- oder Alkanoyl-Gruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen.
- Der Begriff "Aryl" umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung einen Substituenten mit einem
- 20 aromatischen Grundgerüst, einschließlich heterocyclischer aromatischer Substituenten. Bevorzugte Aryle sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Phenyl, Naphthyl und/oder Pyridyl.
- Weitere bevorzugte Substituenten sind Nitril-, SF₅- und BF₃-Gruppen. Elektronenziehende Substituenten können die Salzverbindung stabilisieren und eine ungewollte beispielsweise nicht durch
- 25 Temperaturerhöhung indizierte Polymerisation der Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) unterdrücken oder die Initiationstemperatur erhöhen. Dies ist beispielsweise von Vorteil, wenn Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) als Leitsalz in Elektrolyten verwendet werden oder die Initiation der Polymerisation bei höheren Temperaturen stattfinden soll. Zudem können elektronenziehende Substituenten ebenfalls zu einer Stabilisierung der ionenleitenden polymeren
- 30 Verbindung beitragen.

Weiterhin geeignete Substituenten sind lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend

5 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl, Heptyl, Isoheptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Isononyl, Neononyl, Decyl, Isodecyl und/oder Neodecyl.

Bevorzugt ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel $M^{n+}_m X^{m-}_n$ (1) ein heterozyklisches

10 Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid. Das Lithiumpyrazolid ist vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Nitril-, SF_5 - und/oder BF_3 -Gruppen.

15 In bevorzugten Ausführungsformen ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid],
- 20 - Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
- Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

25 Besonders bevorzugt ist das heterozyklische Lithiumsalz ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]. Insbesondere Lithium[3,5-

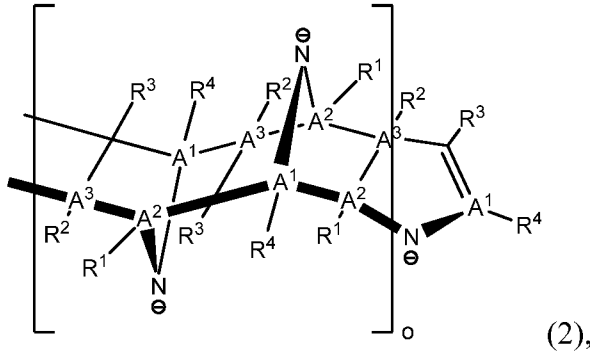
30 bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-

- (perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] weisen den Vorteil auf, dass aus diesen Verbindungen erhältliche Polymere eine hohe ionische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen aufweisen. In vorteilhafter Weise sind die Salze weiterhin im Gegensatz zu den kommerziellen Lithiumsalzen LiPF_6 und LiBF_4 nicht
- 5 hydrolyseempfindlich und zeigen keine Bildung von HF. In vorteilhafter Weise sind die Salze ferner vorzugsweise bis mindestens $T = 150\text{ °C}$ nicht dissoziierbar, da ausschließlich chemisch inerte C-F-Bindungen vorhanden sind. Eine derartige Zersetzung wurde an diesen Lithiumsalzen nicht beobachtet.
- 10 In weiteren Ausführungsformen ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein Pyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - 15 - Natrium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
 - Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

- Neben Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-(2-Pyridyl)- und 5-(2-
- 20 Naphtyl)-substituierte Pyrazolide bevorzugt. Neben Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-Methyl, 5-Ethyl, 5-Butyl, 5-Isobutyl und 5-Phenyl-substituierte Pyrazolide bevorzugt.

- Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) insbesondere deren Lithiumsalze zeigen in nicht wässrigen Lösungsmitteln, beispielsweise in Propylencarbonat, ebenso wie die aus deren
- 25 Polymerisation erhältlichen Gelpolymere eine hohe elektrochemische Stabilität, die bis zu 5 V oder höher vs. Li/Li^+ betragen kann. Darüber hinaus weist das Polymer eine hohe ionische Leitfähigkeit auch bei niedrigen Temperaturen auf. Insbesondere die Lithiumsalze zeigen eine hohe chemische Stabilität gegen Oxidationsmittel, wie Kaliumpermanganat oder Cer(IV)sulfat und insbesondere auch gegenüber gängigen Kathodenmaterialien bis hin zu Lithium-Nickel-Mangan-Cobalt-Oxiden (NMC)
- 30 und Mangan-Spinellen.

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die ionenleitende polymere Verbindung eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (2) wie nachstehend angegeben auf:



5 worin:

A^1, A^2, A^3 sind Kohlenstoff oder Stickstoff, wobei jeweils A^1, A^1 und A^3 , oder A^2 und A^3 Stickstoff sein können, und wobei die Stickstoffatome keinen Substituenten R^1, R^2, R^3 oder R^4 aufweisen,

R^1, R^2, R^3, R^4 sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

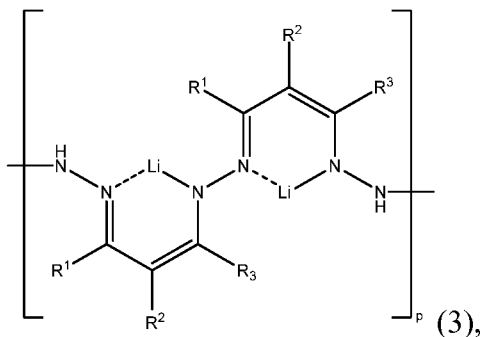
- 10 - lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis
- 15 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
- C_{1-10} -Alkoxy-, C_{1-10} -Alkanoyl-, Nitril-, SF_5 -, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH_2 -, NHR - oder NR_2 -Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C_{1-5} -Alkyl und/oder C_{1-5} -Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend
- 20 C_{1-10} -Alkanyl-, C_{1-10} -Perfluoralkyl, C_{1-10} -Alkoxy-, Nitril, SF_5 , Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH_2 und/oder NHR' oder NR'_2 wobei R' gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C_{1-5} -Alkyl und/oder C_{1-5} -Alkanoyl;

- 13 -

o ist eine halbzahliche oder ganze Zahl von zwischen 0,5 und 100.000, bevorzugt von zwischen 0,5 und 1.000, vorzugsweise von zwischen 0,5 und 10, weiter bevorzugt von zwischen 0,5 und 3,5.

- 5 Die Struktur weist vorzugsweise halbzahliche Einheiten o auf, beispielsweise kann o 0,5, 1,5, 2,5 oder 3,5 sein. Hierbei entspricht o ist 3,5 acht Monomereinheiten. Bevorzugte Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind fluorierte oder perfluorierte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Trifluormethylgruppen. Die Möglichkeiten, dass A^1 , A^1 und A^3 , oder A^2 und A^3 Stickstoff sein können, entsprechen einem Heterozyklus ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, 1,2,3-
 10 Triazolide und 1,2,4-Triazolide. Im Falle der Pyrazolide ist beispielsweise A^1 Stickstoff, während A^2 und A^3 Kohlenstoff sind.

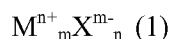
- Ist die ionenleitende polymere Verbindung ausgebildet einem Pyrazol, kann die ionenleitende polymere Verbindung weiterhin Dimere, Trimere, Oligomere und/oder Polymere einer Struktur gemäß
 15 der allgemeinen Formel (3) wie nachstehend angegeben aufweisen:



- worin p eine ganze Zahl von zwischen 1 und 100.000, bevorzugt von zwischen 1 und 1.000, vorzugsweise von zwischen 1 und 10, ist und R^1 , R^2 , R^3 aus den vorstehenden Substituenten ausgewählt sind. Diese Struktur kann einem Ringöffnungsprodukt der Polymerisation der Pyrazolide
 20 entsprechen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher einen Elektrolyten umfassend wenigstens eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:

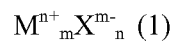
- 14 -



worin:

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist wenigstens ein Heterozyklus mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S, oder X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril-, SF₅-, BF₃-, Guanidiny-, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril, SF₅, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2, und/oder eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1).

In einer Ausführungsform kann der Elektrolyt eine ionenleitende polymere Verbindung umfassen, erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



5 worin:

M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;

X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder

10 X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,

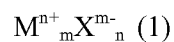
wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- 15 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
- 20 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-,
- 25 Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;

m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;

n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

In einer anderen Ausführungsform kann der Elektrolyt ein Leitsalz umfassen gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



worin:

- 5 M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen
- 10 verbundenen Heterozyklen,
- wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und
 - 15 Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-,
 - 20 NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder
 - 25 unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

Die Elektrolyte umfassend monomere Salze gemäß der allgemeinen Formel (1) insbesondere deren

30 Lithiumsalze ebenso wie die aus deren Polymerisation erhältlichen ionenleitenden polymeren

Verbindungen weisen eine deutlich höhere elektrochemische Stabilität auf und erlauben Hochvoltbatterien von bis zu 5 V Zellspannung vs. Li/Li⁺. Auch gegenüber Anodenmaterialien liegt Langzeitstabilität vor. Sogar an elementarem Lithium bildet sich in vorteilhafter Weise eine stabile SEI-Grenzschicht, die mit geeigneten Zusätzen zur Vermeidung der Bildung von Lithiumnadeln sogar den Einsatz von Lithiummetallanoden ermöglichen kann.

Das Kation Mⁿ⁺ ist ein Metallkation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li⁺, Na⁺, K⁺ und/oder Mg²⁺. Insbesondere die Alkalimetallkationen können gute Ionenleitfähigkeiten zur Verfügung stellen, die eine Verwendung in Alkalimetall-Ionenbatterien ermöglicht. Das Kation Mⁿ⁺ ist bevorzugt ein Lithiumion. Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ist bevorzugt ein Lithiumsalz. Vorzugsweise ist n 1 oder 2, insbesondere 1. Vorzugsweise ist m ebenfalls 1 oder 2, insbesondere 1.

Es ist bevorzugt, dass X aus einem Heterozyklus ausgebildet wird. Alternativ kann X mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundene Heterozyklen umfassen. Der Heterozyklus X kann ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S aufweisen. Vorzugsweise umfasst X ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B und/oder S, insbesondere ausgewählt aus N und/oder B.

In bevorzugten Ausführungsformen ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Vorzugsweise ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Weiter bevorzugt ist der Heterozyklus X ausgewählt aus der Gruppe stickstoffhaltiger Heterozyklen umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide und/oder 1,3-Azaboroluide. Insbesondere kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein stickstoffhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus Pyrazoliden, Imidazoliden, Pyrroliden, 1,2,3-Triazoliden, 1,2,4-Triazoliden und/oder Tetrazoliden sein. Bevorzugt ist das heterozyklische Anion X^{m-} ein Pyrazolid. Weiter kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein borhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus 1,2-Azaboroluiden, 1,3-Azaboroluiden und/oder Borininuiden sein.

Der Heterozyklus X kann einfach oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugte Substituenten sind lineare oder

5 verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere perfluorierte Alkyl-Gruppen sind bevorzugt. Bevorzugt sind perfluorierte C₁-C₁₀-Alkyl-Gruppen, insbesondere perfluorierte C₁-C₅-Alkyl-Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₇ und/oder C₃F₉. Bevorzugt sind lineare trifluormethyl-, pentafluorethyl-, perfluorpropyl-, perfluorbutyl- und perfluorpentyl-Gruppen.

10

Weitere bevorzugte Substituenten sind Nitril-, SF₅- und BF₃-Gruppen. Weiterhin geeignete Substituenten sind lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl,

15 Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl Heptyl, Isoheptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Isononyl, Neononyl, Decyl, Isodecyl und/oder Neodecyl.

15

Bevorzugt ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel Mⁿ⁺_mX^{m-}_n (1) ein heterozyklisches

20 Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid. Das Lithiumpyrazolid ist vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Nitril-, SF₅- und/oder BF₃-Gruppen. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel

25 (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

25

- Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- 30 - Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],

30

- 19 -

- Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
- Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

Besonders bevorzugt ist das heterozyklische Lithiumsalz ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]. Weiter bevorzugte Pyrazolid-Salze sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Natrium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid]. Neben Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-(2-Pyridyl)- und 5-(2-Naphtyl)-substituierte Pyrazolide bevorzugt. Neben Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-Methyl, 5-Ethyl, 5-Butyl, 5-Isobutyl und 5-Phenyl-substituierte Pyrazolide bevorzugt.

15

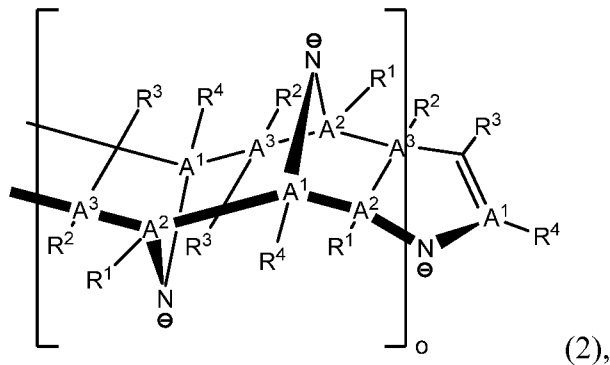
Die ionenleitende polymere Verbindung ist erhältlich durch Polymerisation der Anionen der Verbindung $M_m^{n+}X_n^{m-}$. Die ionenleitende polymere Verbindung umfasst daher insbesondere Polymerisationsprodukte der Anionen der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) beispielsweise Dimere, Trimere, Oligomere und/oder Polymere der Anionen, bevorzugt Polymere.

20

Das Anion lässt sich in-situ vollständig oder teilweise polymerisieren. Die dadurch erhaltene Immobilisierung der Anionen führt in vorteilhafter Weise zu hohen Kationenüberführungszahlen

In einer bevorzugten Ausführungsform weist die ionenleitende polymere Verbindung eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (2) wie nachstehend angegeben auf:

- 20 -



worin:

A^1, A^2, A^3 sind Kohlenstoff oder Stickstoff, wobei jeweils A^1, A^1 und A^3 , oder A^2 und A^3 Stickstoff sein können, und wobei die Stickstoffatome keinen Substituenten R^1, R^2, R^3 oder R^4 aufweisen,

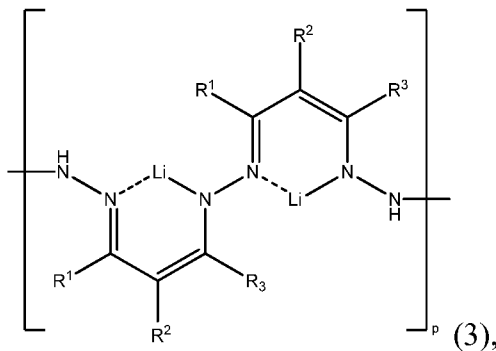
R^1, R^2, R^3, R^4 sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C_{1-10} -Alkoxy-, C_{1-10} -Alkanoyl-, Nitril-, SF_5 -, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH_2 -, NHR- oder NR_2 -Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C_{1-5} -Alkyl und/oder C_{1-5} -Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C_{1-10} -Alkanyl-, C_{1-10} -Perfluoralkyl, C_{1-10} -Alkoxy-, Nitril, SF_5 , Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH_2 und/oder NHR' oder NR'_2 wobei R' gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C_{1-5} -Alkyl und/oder C_{1-5} -Alkanoyl;
- ist eine halbzahlige oder ganze Zahl von zwischen 0,5 und 100.000, bevorzugt von zwischen 0,5 und 1.000, vorzugsweise von zwischen 0,5 und 10, weiter bevorzugt von zwischen 0,5 und 3,5.

- 21 -

Die Struktur weist vorzugsweise halbzahlige Einheiten o auf, insbesondere o ist 0,5, 1,5, 2,5 oder 3,5. Hierbei entspricht o ist 3,5 acht Monomereinheiten. Bevorzugte Substituenten R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind fluorinierte oder perfluorierte Alkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, insbesondere Trifluormethylgruppen. Die Möglichkeiten, dass A^1 , A^2 und A^3 , oder A^1 und A^3 Stickstoff sein können, entsprechen einem Heterozyklus ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, 1,2,3-Triazolide und 1,2,4-Triazolide. Im Falle der Pyrazolide ist beispielsweise A^1 Stickstoff, während A^2 und A^3 Kohlenstoff sind.

Ist die ionenleitende polymere Verbindung ausgebildet einem Pyrazol, kann die ionenleitende polymere Verbindung weiterhin Dimere, Trimere, Oligomere und/oder Polymere einer Struktur gemäß der allgemeinen Formel (3) wie nachstehend angegeben aufweisen:



worin p eine ganze Zahl von zwischen 1 und 100.000, bevorzugt von zwischen 1 und 1.000, vorzugsweise von zwischen 1 und 10, ist und R^1 , R^2 , R^3 aus den vorstehenden Substituenten ausgewählt sind. Diese Struktur kann einem Ringöffnungsprodukt der Polymerisation der Pyrazolide entsprechen.

Der Elektrolyt umfasst vorzugsweise wenigstens ein Salz $M^{n+}_m X^{m-}_n$ gemäß Formel (1) oder eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation der Anionen des Salzes $M^{n+}_m X^{m-}_n$ gemäß Formel (1).

Sowohl Elektrolyte umfassend monomere Salze $M^{n+}_m X^{m-}_n$ insbesondere deren Lithiumsalze wie auch Elektrolyte umfassend die aus deren Polymerisation erhältlichen ionenleitenden polymeren Verbindungen weisen eine deutlich höhere elektrochemische Stabilität auf und erlauben

Hochvoltbatterien von bis zu 5 V oder höher Zellspannung vs. Li/Li⁺. Damit ist ein Elektrolyt umfassend ein Salz Mⁿ⁺_mX^{m-}_n als Leitsalz durch dessen thermische und elektrochemische Stabilität hervorragend in elektrochemischen Zellen und Energiespeichervorrichtungen verwendbar.

Insbesondere Lösungen der Lithiumsalze sind darüber hinaus gegenüber metallischem Lithium stabil.

5 So zeigte sich auch nach längerem Kontakt keine fortschreitende Zersetzung an elementarem Lithium.

Ein besonderer Vorteil liegt insbesondere darin, dass die Salze Mⁿ⁺_mX^{m-}_n insbesondere deren Lithiumsalze polymerisierbar sind und insbesondere durch eine damit mögliche in-situ Polymerisation direkt einen vollständigen Elektrolyten, insbesondere einen Lithiumionen-Elektrolyt für den Einsatz in
10 Lithiumionen-Batterien, zur Verfügung stellen können. Insbesondere vereint ein Elektrolyt umfassend eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation des Salzes Mⁿ⁺_mX^{m-}_n Leitsalz und Polymer in einem. Durch die ionenleitende polymere Verbindung vereint der Elektrolyt die Eigenschaften eines Polymerelektrolyts mit der Funktion eines Leitsalzes.

15 Der Elektrolyt kann ein Polymerelektrolyt und insbesondere ein Gel-Polymer-Elektrolyt sein. Die ionenleitende polymere Verbindung kann durch das Kation beispielsweise ein Lithiumion und das aus dem Anion ausgebildete Polymer einen festen Polymer-Elektrolyten zur Verfügung stellen. Der Ionenfluss kommt durch Bewegung der Kationen in dem Polymer bzw. durch das Polymernetz zustande. Ein solch fester Polymer-Elektrolyt besitzt eine gute mechanische Festigkeit. Ein
20 polymerischer Gel-Elektrolyt oder Gel-Polymer-Elektrolyt umfasst üblicherweise eine polymerischen Komponente und ein Leitsalz in einem flüssigen Lösungsmittel. Gelpolymere weisen im Vergleich zu lösungsmittelfreien Polymerelektrolyten üblicherweise eine höhere ionische Leitfähigkeit auf.

Von Vorteil ist insbesondere, dass in dem anionischen Polyelektrolytgerüst die bereits vorhandenen
25 Kationen insbesondere Lithiumionen mit besonders hoher Konzentration vorhanden sind. In anderen Ausführungsformen kann die Beweglichkeit der Kationen insbesondere Lithiumionen durch niedermolekulare Zusätze, beispielsweise durch niedrigviskose Siloxane, noch deutlich gesteigert werden.

- 23 -

Ein flüssiger Elektrolyt umfassend ein Salz $M^{n+}_m X^{m-}_n$ als Leitsalz oder ein Gel-Polymer-Elektrolyt umfassend eine ionenleitende polymere Verbindung kann übliche in Elektrolyten verwendete nicht wässrige Lösungsmittel enthalten, beispielsweise cyclische oder lineare Carbonate, Nitrile oder Lactone, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe umfassend Propylencarbonat, Ethylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Acetonitril, Glutaronitril, Adiponitril, Pimelonitril, gamma-Butyrolacton und/oder gamma-Valerolacton, vorzugsweise Propylencarbonat.

In vorteilhafter Weise erfolgt eine Polymerisation des Salzes $M^{n+}_m X^{m-}_n$ auch unter Zusatz oder Lösung des Salzes $M^{n+}_m X^{m-}_n$ in flüssigen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat oder niedermolekularen Siloxanen. Dadurch ist die Herstellung von Gelpolymeren sehr einfach möglich.

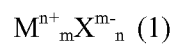
Für eine Herstellung von Gelpolymeren liegt vorzugsweise der Anteil des Salzes $M^{n+}_m X^{m-}_n$ beispielsweise in einem Carbonat-Lösungsmittel im Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%. Diese Konzentrationen können durch eine Polymerisation der Lithiumsalze in Carbonat-Lösungsmitteln insbesondere feste, gut in der Lithiumionen-Batterie-Technologie verwendbare Gel-Polymere zur Verfügung stellen.

Ein flüssiger Elektrolyt umfassend ein Salz $M^{n+}_m X^{m-}_n$ als Leitsalz beispielsweise eine Lösung eines Lithiumsalzes in nicht wässrigen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat, oder ein Gel-Polymer-Elektrolyt umfassend eine ionenleitende polymere Verbindung können eine hohe elektrochemische Stabilität von bis zu 5 V vs. Li/Li⁺ aufweisen. Ein Elektrolyt, beispielsweise ein flüssiger Elektrolyt, ein Polymer-Elektrolyt oder ein Gel-Polymer-Elektrolyt, ist vorzugsweise ein hochvoltstabiler Elektrolyt.

Insbesondere Gel-Polyelektrolyte können eine hohe Lithiumionen-Leitfähigkeit von $3 \cdot 10^{-5}$ S/cm bei -20 °C und gegenüber klassischen Salz-in-Polymerelektrolyten eine hohe Überführungszahl von bis zu $t_+ = 1$ wenn die Verbindung vollständig polymerisiert aufweisen. Durch das resultierende polyanionische Polymergerüst können ferner Salzkonzentrationsgradienten, die in gegenwärtigen Batterien zur Degradation durch feste Salzablagerungen in den Elektroden führen, vermieden werden.

Der Elektrolyt kann weitere übliche Additive, wie als auch weitere molekulare Additive, enthalten, beispielsweise SEI-Bildner, Flammschutzmittel oder Überladeschutzadditive.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



worin:

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- 10 X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,
- 15 wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - 20 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe
 - 25 umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder
 - unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- 30 m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;

- 25 -

n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2,
wobei die Polymerisation im Wege einer Diels-Alder-Reaktion durchgeführt wird.

Die konjugierten Doppelbindungen der Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und 1,2,4-Triazolide
5 ermöglichen eine Polymerisation des Anions über einen Diels-Alder-Mechanismus. In vorteilhafter
Weise kann eine Polymerisation über einen Diels-Alder-Mechanismus lediglich über die Temperatur,
insbesondere jedoch ohne einen Initiator oder Starter, aktiviert werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich
10 durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Polymerisation einer Verbindung gemäß Formel (1).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer
erfindungsgemäßen ionenleitenden polymeren Verbindung durch Polymerisation der Anionen der
Verbindung gemäß Formel (1). Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise als in-situ-Polymerisation
15 beispielsweise in einer elektrochemischen Zelle.

In vorteilhafter Weise ermöglichen die Anionen X^{m-} , durch eine aktivierbare Polymerisation ein
anionisches Polyelektrolytgerüst aufzubauen, in dem in-situ die bereits im Salz vorhandenen Kationen
 M^{n+} , beispielsweise Lithiumionen, mit besonders hoher Konzentration verbleiben können.

20 Ein besonderer Vorteil liegt darin, dass eine mögliche in-situ Polymerisation beispielsweise der
Lithiumsalze direkt einen vollständigen Lithiumionen-Elektrolyt umfassend Leitsalz und Polymer in
einem für den Einsatz in Lithiumionen-Batterien zur Verfügung stellen kann.

25 Durch die konjugierte Doppelbindung innerhalb der Heterozyklen sind diese in der Lage, miteinander
unter Einfluss von Wärme zu polymerisieren. In bevorzugten Ausführungsformen führt man die
Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von $\geq 10^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 170^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von \geq
 15°C bis $\leq 60^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 20^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 40^{\circ}\text{C}$ durch. Diese Temperaturen sind in-
situ in einer elektrochemischen Zelle beispielsweise in einer Lithiumionen-Batterie erzielbar.

30

Die Vernetzung kann beispielsweise über einen Diels-Alder-Mechanismus erfolgen. Von Vorteil in Bezug auf eine Verwendung in Lithium-Ionen Batterien ist hierbei insbesondere, dass die Polymerisation ohne Entstehung störender Nebenprodukte wie Wasser erfolgen kann. Die Polymerisation kann insbesondere die Vorteile kombinieren ohne störende Kondensationsprodukte wie Wasser zu erfolgen und einfach thermisch induzierbar zu sein.

Die Polymerisation kann durch Erwärmen der Verbindung gemäß Formel (1) beispielsweise in einer lösungsmittelfreien Umgebung erfolgen. Die Polymerisation kann auch unter Zusatz von Lösungsmitteln oder unter Lösen der Verbindung gemäß Formel (1) in flüssigen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat oder niedermolekularen Siloxanen erfolgen.

Eine Polymerisation insbesondere der Pyrazolide in einer lösungsmittelfreien Umgebung, ohne Anwesenheit von Lösungsmittelmolekülen, die das Kation beispielsweise Lithium koordinieren können, kann bereits bei 20°C bis 25 °C ablaufen. In einem Temperaturbereich von 30 bis 40 °C kann eine Polymerisation während ca. 30 Minuten ablaufen. Eine schnelle exotherme Polymerisation, die im Bereich von weniger als 10 Sekunden ablaufen kann, kann bei Pyrazoliden in einer lösungsmittelfreien Umgebung bei Temperaturen ab ca. 50 °C eintreten. Die Polymerisationsbedingungen sind hierbei in vorteilhafter Weise unabhängig von den Substituenten. In Ausführungsformen ist die polymere Verbindung daher durch insbesondere lösungsmittelfreie Polymerisation bei einer Temperatur im Bereich von $\geq 20^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 150^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 30^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 100^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 50^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 70^{\circ}\text{C}$ erhältlich.

In vorteilhafter Weise können die Verbindungen, insbesondere Pyrazolid-Salze bei Raumtemperatur gelagert oder in Elektrolyten stabil verwendet werden ohne dass eine Polymerisation eintritt, da das Lithiumion durch etherische Lösungsmittel oder organische Carbonate koordiniert wird. Insbesondere zeigten Lösungen der Pyrazolide in üblicherweise in Batterien verwendeten Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran, Diethylether, Tetraglyme, Propylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat und Mischungen der Carbonate wie Dimethylcarbonat und Ethylencarbonat im Verhältnis 1:1 auch nach einem Zeitraum von mehreren beispielsweise drei Monaten bei Raumtemperatur keine Änderung.

- In anderen Ausführungsformen ist die ionenleitende polymere Verbindung daher durch Polymerisation in einem Lösungsmittel, in einem Bereich von $\geq 50^\circ\text{C}$ bis $\leq 200^\circ\text{C}$, bevorzugt im Bereich von $\geq 70^\circ\text{C}$ bis $\leq 150^\circ\text{C}$, vorzugsweise im Bereich von $\geq 80^\circ\text{C}$ bis $\leq 100^\circ\text{C}$, erhältlich. Eine Polymerisation der
- 5 Pyrazolide in einem Lösungsmittel erfolgt besonders bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von $\geq 80^\circ\text{C}$ bis $\leq 100^\circ\text{C}$. Dies hat den Vorteil, dass eine schnelle exotherme Polymerisation, die im Bereich von weniger als 10 Sekunden ablaufen kann, stattfindet. Bevorzugte Lösungsmittel sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkanether wie Heptan, Tetrahydrofuran, Diethylether, Tetraglyme, Propylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylencarbonat und Mischungen
- 10 der Carbonate. Insbesondere bevorzugt ist Propylencarbonat. Beispielsweise liegen bevorzugte Polymerisationstemperaturen für eine Lösung von 0,5 M Pyrazolid-Salz in beispielsweise Propylencarbonat, bei 90°C . Die Polymerisation kann über 90 Minuten durchgeführt werden. Vorzugsweise werden Lösungsmittel und Salz gut vermischt.
- 15 Die Polymerisation kann bei Normaldruck oder im Vakuum erfolgen. Weiterhin kann die Polymerisation unter Schutzgasatmosphäre beispielsweise Argon erfolgen, oder ohne Schutzgasatmosphäre. Eine Polymerisation unter Schutzgasatmosphäre hat den Vorteil, dass hierdurch erhältliche Polymere ohne weitere Aufreinigung verwendet werden können, insbesondere in Lithium-Batterien.
- 20 Die Polymerisation erfolgt vorzugsweise in wasserfreien oder nahezu wasserfreier Umgebung, insbesondere bei einem Wassergehalt der Umgebung oder des Lösungsmittels von unter 5 ppm, vorzugsweise unter 1 ppm.
- 25 Für eine Polymerisation kann der Anteil des Salzes $\text{M}^{\text{n}+}_m\text{X}^{\text{m}-}_n$ beispielsweise in einem Carbonat-Lösungsmittel im Bereich von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-%, insbesondere im Bereich von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, liegen. Diese Konzentrationen können durch eine Polymerisation der Lithiumsalze in Carbonat-Lösungsmitteln insbesondere feste, gut in der Lithiumionen-Batterie-Technologie verwendbare Gel-Polymere zur Verfügung stellen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle, umfassend eine positive Elektrode und eine negative Elektrode und einen erfindungsgemäßen Elektrolyten. Insbesondere betrifft die Erfindung eine elektrochemische Zelle umfassend eine erfindungsgemäße ionenleitende polymere Verbindung, wobei die elektrochemische Zelle vorzugsweise keinen Separator umfasst.

5

Es stellt einen weiteren besonderen Vorteil dar, dass die ionenleitende polymere Verbindung ferner die Eigenschaften eines Polymerelektrolyten und eines Leitsalzes mit den Funktionen eines Separators miteinander vereinen kann. So kann die ionenleitende polymere Verbindung die Elektroden voneinander trennen. Dies erlaubt, dass eine elektrochemische Zelle keinen gesonderten Separator enthalten muss. Es kann alternativ vorgesehen sein, dass der Polymer- oder Gel-Polymerelektrolyt zusätzlich beispielsweise sphärische Glaspartikel enthält, vorzugsweise mit einem mittleren Durchmesser im Bereich von 2 μm bis 20 μm , die als Separatoren fungieren und Anode und Kathode auf Abstand halten können.

10

15 Grundsätzlich sind alle dem Fachmann bekannten Lösungsmittel und Elektrodenmaterialien, die insbesondere in Lithium-Ionen Batterien gewöhnlich verwendet werden verwendbar. Als Lösungsmittel ist beispielsweise Propylencarbonat verwendbar.

Erfindungsgemäß ist auch eine elektrochemische Energiespeichervorrichtung bzw. Batterieanordnung
20 enthaltend wenigstens eine elektrochemische Zelle vorgesehen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft eine elektrochemische Energiespeichervorrichtung insbesondere Alkalimetall-Ionenbatterie, Lithium-basierter Energiespeicher, Dual-Ionen-Zelle oder Superkondensator enthaltend einen erfindungsgemäßen Elektrolyten.

25 Der Begriff „elektrochemische Energiespeichervorrichtung“ umfasst Batterien (Primärspeicher) und Akkumulatoren (Sekundärspeicher). Diese sind üblicherweise aus einer oder mehreren elektrochemischen Zellen aufgebaut. Primärspeicher werden in der Regel nur ein Mal aufgeladen und nach ihrer Entladung entsorgt, während Sekundärspeicher mehrere, insbesondere einige hundert Zyklen von Aufladung und Entladung erlauben. Im allgemeinen Sprachgebrauch werden jedoch

Akkumulatoren häufig ebenfalls mit dem vielfach als Oberbegriff verwendeten Terminus Batterie bezeichnet.

5 Lithium-basierte Energiespeicher sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Lithium-Batterien, Lithium-Ionen-Batterien, Lithium-Ionen-Akkumulatoren, Lithium-Polymer-Batterien oder Lithium-Ionen-Kondensatoren. Bevorzugt sind Lithium-Ionen Batterien und Lithium-Ionen Akkumulatoren.

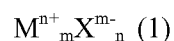
10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung einer erfindungsgemäßen ionenleitenden polymeren Verbindung als Elektrolyt für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen, als ionenleitende Schicht oder als Metallionen permeable Membran in Sensoren, insbesondere als Alkaliionen vorzugsweise Lithium permeable Membran.

15 Insbesondere sind die ionenleitenden polymeren Verbindungen der Erfindung in elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen, insbesondere Lithium-basierten Energiespeichern wie Lithium-Ionen Batterien und Lithium-Ionen Akkumulatoren verwendbar.

20 Darüber hinaus sind die ionenleitenden polymeren Verbindungen der Erfindung jedoch auch unabhängig von elektrochemischer Zellen und Batterien verwendbar. Die ionenleitenden polymeren Verbindungen der Erfindung können auch in anderen elektrochemischen Vorrichtungen beispielsweise als ionenleitende Schicht oder als Metallionen permeable Membran in Sensoren, in elektrochemischen Anzeigen, Ionenaustauscher-Matrizes beispielsweise in Entsalzungsanlagen, galvanischen Zellen und Superkondensatoren verwendbar sein. Insbesondere sind die ionenleitenden polymeren Verbindungen der Erfindung auch als Additiv in farbstoffsensitiven Solarzellen verwendbar.

25

Ferner betrifft ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



worin:

30 M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;

- X ist wenigstens ein Heterozyklus mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril-, SF₅⁻, BF₃⁻, Guanidiny-, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂⁻, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril, SF₅, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

Die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind nach dem Fachmann geläufigen Standardverfahren herstellbar.

Das Kation Mⁿ⁺ ist ein Metallkation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li⁺, Na⁺, K⁺ und/oder Mg²⁺. Insbesondere die Alkalimetallkationen können gute Ionenleitfähigkeiten zur Verfügung stellen, die eine Verwendung in Alkalimetall-Ionenbatterien ermöglicht. Das Kation Mⁿ⁺ ist bevorzugt ein

Lithiumion. Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ist bevorzugt ein Lithiumsalz. Vorzugsweise ist n 1 oder 2, insbesondere 1. Vorzugsweise ist m ebenfalls 1 oder 2, insbesondere 1.

- Es ist bevorzugt, dass X aus einem Heterozyklus ausgebildet wird. Alternativ kann X mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C_1 - C_{10} -Alkylgruppen verbundene Heterozyklen umfassen. Der Heterozyklus X kann ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S aufweisen. Vorzugsweise umfasst X ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B und/oder S, insbesondere ausgewählt aus N und/oder B.
- 5
- 10 In bevorzugten Ausführungsformen ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Vorzugsweise ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Weiter bevorzugt ist der
- 15 Heterozyklus X ausgewählt aus der Gruppe stickstoffhaltiger Heterozyklen umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide und/oder 1,3-Azaboroluide. Insbesondere kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein stickstoffhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus Pyrazoliden, Imidazoliden, Pyrroliden, 1,2,3-Triazoliden, 1,2,4-Triazoliden und/oder Tetrazoliden sein. Bevorzugt ist das heterozyklische Anion X^{m-} ein Pyrazolid. Weiter kann das
- 20 heterozyklische Anion X^{m-} ein borhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus 1,2-Azaboroluiden, 1,3-Azaboroluiden und/oder Borininuiden sein.

- Der Heterozyklus X kann einfach oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-
- 25 Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere perfluorierte Alkyl-Gruppen sind bevorzugt. Bevorzugt sind perfluorierte C_1 - C_{10} -Alkyl-Gruppen, insbesondere perfluorierte C_1 - C_5 -Alkyl-Gruppen ausgewählt aus der Gruppe umfassend CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_7 und/oder C_5F_9 . Bevorzugt sind lineare trifluormethyl-,
- 30 pentafluorethyl-, perfluorpropyl-, perfluorbutyl- und perfluorpentyl-Gruppen.

- Weitere bevorzugte Substituenten sind Nitril-, SF₅- und BF₃-Gruppen. Weiterhin geeignete Substituenten sind lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 10, insbesondere
- 5 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl Heptyl, Isoheptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Isononyl, Neononyl, Decyl, Isodecyl und/oder Neodecyl.
- 10 Bevorzugt ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel Mⁿ⁺_mX^{m-}_n (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere Lithiumpyrazolid. Das Lithiumpyrazolid ist vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Nitril-, SF₅- und/oder BF₃-Gruppen. In
- 15 bevorzugten Ausführungsformen ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],

20

 - Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
 - Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].
- 25 In einer Ausführungsform ist die Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid],

30

 - Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid],

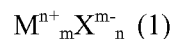
- 33 -

- Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
- Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
- Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
- Natrium[5(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- 5 - Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
- Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

Besonders bevorzugt ist das heterozyklische Lithiumsalz ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorpropyl)-
10 3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

Insbesondere die Lithiumsalze der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) sind in vorteilhafter Weise stabil gegenüber starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat und Cer(IV)sulfat und insbesondere auch gegenüber gängigen Kathodenmaterialien bis hin zu Lithium-Nickel-Mangan-
15 Cobalt-Oxiden (NMC) und Mangan-Spinellen. Weiter zeigen insbesondere die Lithiumsalze der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) nicht wässrigen Lösungsmitteln wie Propylencarbonat eine hohe elektrochemische Stabilität. Diese sind daher als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen verwendbar.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Verwendung einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben



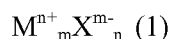
worin:

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- 25 X ist wenigstens ein Heterozyklus mit einer Ringgröße von 4 bis 7 Atomen umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen und ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig
30 voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 34 -

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril-, SF₅-, BF₃-, Guanidiny-, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanamidyl-, Nitril, SF₅, Amidiny-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- 15 m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
 n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2,
 als Leitsalz oder Additiv für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine Verwendung einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben



worin:

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,
- wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 35 -

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2,
- als Leitsalz für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen vorgesehen.

Das Kation Mⁿ⁺ ist ein Metallkation ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li⁺, Na⁺, K⁺ und/oder Mg²⁺. Insbesondere die Alkalimetallkationen können gute Ionenleitfähigkeiten zur Verfügung stellen, die eine Verwendung in Alkalimetall-Ionenbatterien ermöglicht. Das Kation Mⁿ⁺ ist bevorzugt ein Lithiumion. Die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ist bevorzugt ein Lithiumsalz. Vorzugsweise ist n 1 oder 2, insbesondere 1. Vorzugsweise ist m ebenfalls 1 oder 2, insbesondere 1.

Es ist bevorzugt, dass X aus einem Heterozyklus ausgebildet wird. Alternativ kann X mehrere kondensierte, direkt verbrückte oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundene Heterozyklen umfassen. Der Heterozyklus X kann ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B, O und/oder S aufweisen. Vorzugsweise umfasst X ein, zwei, drei oder vier Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe umfassend N, B und/oder S, insbesondere ausgewählt aus N und/oder B.

- 36 -

In bevorzugten Ausführungsformen ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Vorzugsweise ist das heterozyklische Anion X^{m-} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, 5 Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide, 1,3-Azaboroluide und/oder Borininuide. Weiter bevorzugt ist der Heterozyklus X ausgewählt aus der Gruppe stickstoffhaltiger Heterozyklen umfassend Pyrazolide, Imidazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide, 1,2,4-Triazolide, Tetrazolide, 1,2-Azaboroluide und/oder 1,3-Azaboroluide. Insbesondere kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein stickstoffhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus Pyrazoliden, Imidazoliden, Pyrroliden, 1,2,3-Triazoliden, 1,2,4-Triazoliden und/oder 10 Tetrazoliden sein. Bevorzugt ist das heterozyklische Anion X^{m-} ein Pyrazolid. Weiter kann das heterozyklische Anion X^{m-} ein borhaltiger Heterozyklus ausgewählt aus 1,2-Azaboroluiden, 1,3-Azaboroluiden und/oder Borininuiden sein.

Der Heterozyklus X kann einfach oder mehrfach substituiert sein. Bevorzugte Substituenten sind 15 lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugte Substituenten sind lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere perfluorierte Alkyl-Gruppen sind bevorzugt. Bevorzugt sind perfluorierte C_1 - C_{10} -Alkyl-Gruppen, insbesondere perfluorierte C_1 - C_5 -Alkyl-Gruppen ausgewählt aus 20 der Gruppe umfassend CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_7 und/oder C_5F_9 . Bevorzugt sind lineare trifluormethyl-, pentafluorethyl-, perfluorpropyl-, perfluorbutyl- und perfluorpentyl-Gruppen.

Weitere bevorzugte Substituenten sind Nitril-, SF_5 - und BF_3 -Gruppen. Weiterhin geeignete Substituenten sind lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 25 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind lineare oder verzweigte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 10, insbesondere 1 bis 5, Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe umfassend Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, Hexyl, Isohexyl Heptyl, Isoheptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, Neooctyl, Nonyl, Isononyl, Neononyl, Decyl, Isodecyl und/oder Neodecyl.

30

Bevorzugt ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel $M^{n+}_m X^{m-}_n$ (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere Lithiumpyrazolid. Das Lithiumpyrazolid ist vorzugsweise einfach, zweifach oder dreifach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, perfluorierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, Nitril-, SF_5 - und/oder BF_3 -Gruppen. In bevorzugten Ausführungsformen ist die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz insbesondere ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid],
- 10 - Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
- Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
- Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

15

Besonders bevorzugt ist das heterozyklische Lithiumsalz ein Lithiumpyrazolid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]. Weiter bevorzugte Pyrazolide sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid], Natrium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid]. Neben Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-(2-Pyridyl)- und 5-(2-Naphtyl)-substituierte Pyrazolide bevorzugt. Neben Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sind weiterhin 5-Methyl, 5-Ethyl, 5-Butyl, 5-Isobutyl und 5-Phenyl-substituierte Pyrazolide bevorzugt.

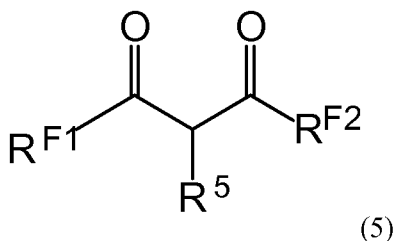
25

Die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind als alleiniges Leitsalz in elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen verwendbar oder auch als Additiv, beispielsweise gemeinsam mit bekannten Leitsalzen. Die Verwendung als Additiv kann in vorteilhafter Weise zum

30

Aufbau einer stabilen SEI beitragen und/oder weitere Oxidations- bzw. Reduktionsprozesse unterbinden und dadurch die elektrochemische Stabilität der anderen Komponenten und des gesamten Elektrolytsystems erhöhen

- 5 Die Verbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) sind nach üblichen Methoden herstellbar. Heterozyklen X können mit basischen Metallsalzen und/oder Metallorganyleen enthaltend Metallkationen M^{n+} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li^+ , Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} zu Verbindungen $M_m^+X_n^{m-}$ umgesetzt werden.
- 10 Heterozyklen X sind ebenfalls nach üblichen Synthesemethoden herstellbar. Bevorzugt ist ein Verfahren zur Herstellung eines substituierten Pyrazols, durch Umsetzung eines Diketons gemäß der allgemeinen Formel (5) wie nachstehend angegeben:



- 15 worin:
 R^{F1} , R^{F2} ist jeweils gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Nitril und/oder SF_5 ,
 R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend H, lineare oder verzweigte, nicht fluorierte,
 20 einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Nitril und/oder SF_5 ,
 mit Hydrazinhydrat unter Zugabe von Phosphorpentoxid.

- Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung eines Diketons mit Hydrazinhydrat unter Zugabe von
 25 Phosphorpentoxid in Chloroform als Lösungsmittel.

Überraschend wurde festgestellt, dass die Zugabe von Phosphorpentoxid, die sonst im Fall der Herstellung von Pyrazolen mit perfluorierten Substituenten R^{F1} und R^{F2} in großer Menge entstehenden Nebenprodukte vermindert und insbesondere vollständig vermeiden kann.

- 5 Vorzugsweise ist das Verfahren ein Verfahren zur Herstellung eines Pyrazols mit perfluorierten Substituenten, beispielsweise in 3- und 5-Position des Pyrazols oder in 3-, 4- und 5-Position.

Bevorzugt sind R^{F1} und R^{F2} jeweils gleich oder unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte insbesondere perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppe mit 1 bis
10 12 Kohlenstoffatomen. Weiter bevorzugt sind R^{F1} und R^{F2} jeweils gleich oder unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte insbesondere perfluorierte Alkyl-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen. Insbesondere bevorzugt sind R^{F1} und R^{F2} jeweils gleich oder unabhängig voneinander eine perfluorierte C_1 - C_{10} -Alkyl-Gruppe, insbesondere perfluorierte C_1 - C_5 -Alkyl-Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_7 und/oder C_5F_9 . Bevorzugt
15 sind R^{F1} und R^{F2} jeweils gleich oder unabhängig voneinander eine lineare trifluormethyl-, pentafluorethyl-, perfluorpropyl-, perfluorbutyl- und perfluorpentyl-Gruppe.

R^5 kann Wasserstoff oder eine lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sein. Alternativ kann R^5 eine lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach
20 fluorierte insbesondere perfluorierte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Nitril oder SF_5 sein, vorzugsweise eine perfluorierte C_1 - C_{10} -Alkyl-Gruppe, insbesondere eine perfluorierte C_1 - C_5 -Alkyl-Gruppe ausgewählt aus der Gruppe umfassend CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_7 und/oder C_5F_9 .

- 25 Das Diketon gemäß der allgemeinen Formel (5) kann ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend 3*H*,3*H*-Perfluorpentan-2,4-dion, 3*H*,3*H*-Perfluorhexan-2,4-dion, 3*H*,3*H*-Perfluorheptan-2,4-dion und/oder 3*H*,3*H*-Perfluoroktan-2,4-dion.

Bevorzugt erfolgt die Umsetzung der Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (5) mit
30 Hydrazinhydrat in Gegenwart äquivalenter Mengen an Phosphorpentoxid. Die Umsetzung erfolgt

- 40 -

vorzugsweise unter Erwärmen, insbesondere unter Rückfluss. Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung in Chloroform. Die Umsetzung ergibt in vorteilhafter Weise eine wesentlich höhere Ausbeute als beispielsweise eine Umsetzung in methanolischer Hydrazinlösung. Zudem wird die Entstehung von unerwünschten Nebenprodukten vermindert oder insbesondere vollständig vermieden, die das Produkt
5 verunreinigen könnten. Zudem lässt sich die Reaktionslösung von Phosphorpentoxid und/oder dessen Reaktionsprodukten einfach abdekantieren, da dieses in Chloroform unlöslich ist. Dies ermöglicht eine einfache Trennung. Weiterhin kann das gewünschte Produkt in vorteilhafter Weise direkt und vollständig aus der Reaktionslösung bei -32 °C auskristallisiert werden, ohne vorher das Rohprodukt vom Lösungsmittel zu befreien, es über Chromatographie reinigen zu müssen, oder mit weiteren
10 verschiedenen Lösungsmitteln auszuschütteln. Chloroform ist als Lösungsmittel für eine vollständige und saubere Kristallisation sehr gut geeignet. Chloroform ist gut verwendbar für große und sehr große Maßstäbe, da zur Herstellung des sauberen Endproduktes nur ein Lösungsmittel verwendet werden muss. Dieses muss auch nicht abdestilliert werden, wodurch kein Einsatz von Hitze und damit von viel Energie notwendig wird.

15 Beispielsweise sind durch das erfindungsgemäße Verfahren 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol, 5-(Perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol, 5-(Perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol oder 5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol jeweils durch Umsetzen von 3*H*,3*H*-Perfluorpentan-2,4-dion, 3*H*,3*H*-Perfluorhexan-2,4-dion, 3*H*,3*H*-Perfluorheptan-2,4-dion oder 3*H*,3*H*-Perfluoroktan-2,4-dion
20 mit Hydrazinhydrat erhältlich.

Das erhaltene substituierte Pyrazolderivat kann in einem weiteren Schritt mit Metallsalzen oder Metallorganyle, wie n-Butyllithium oder Lithiumamidbasen, enthaltend Metallkationen M^{n+} ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li^+ , Na^+ , K^+ und/oder Mg^{2+} zu einem Metallpyrazolid,
25 beispielsweise einem Lithiumpyrazolid umgesetzt werden

Beispiele und Figuren, die der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung dienen, sind nachstehend angegeben.

30 Hierbei zeigen die Figuren:

- Figur 1 zeigt die DSC-Messung von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-DiMe}_F\text{Pz}]$) für drei Durchläufe 1, 2 und 3. T_a = Beginn der Polymerisation, T_b und T_c = exotherme Peaks der Polymerisation..
- 5 Figur 2 zeigt die DSC-Messung von Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)-pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-Me}_F\text{Et}_F\text{Pz}]$) für drei Durchläufe 1, 2 und 3. T_a = Beginn der Polymerisation, T_b = exotherme Peaks der Polymerisation.
- Figur 3 zeigt die DSC-Messung von Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)-pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-Me}_F\text{Bu}_F\text{Pz}]$) für drei Durchläufe 1, 2 und 3. T_a = Beginn der Polymerisation,
- 10 T_b = exotherme Peaks der Polymerisation.
- Figur 4 zeigt die Glasübergangstemperaturen des jeweils ersten und zweiten Durchlaufs der DSC-Messungen von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-DiMe}_F\text{Pz}]$), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-Me}_F\text{Et}_F\text{Pz}]$) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-Me}_F\text{Bu}_F\text{Pz}]$).
- 15 Figur 5 zeigt die Impedanzmessung von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-DiMe}_F\text{Pz}]$) für drei Durchläufe 1 mit aufsteigender Temperatur, 2 absteigend und 3 erneut aufsteigend.
- Figur 6 zeigt Impedanzmessungen für jeweils polymerisiertes Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluormethyl), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-
- 20 (trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluorethyl) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluorbutyl) für jeweils einen Durchlauf mit aufsteigender Temperatur.
- Figur 7 zeigt das Stabilitätsfenster von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid].
- Figur 8 zeigt das Stabilitätsfenster von Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid].
- 25 Figur 9 zeigt das Stabilitätsfenster von Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid].
- Figur 10 zeigt das Stabilitätsfenster von Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid].
- Figur 11 zeigt den ersten und zweiten Zyklus der Zyklovoltmetrie von Li-PFAP_{13} in EC/DMC.
- Figur 12 zeigt die spezifische Kapazität einer Lithiumeisenphosphat-Elektrode in einem Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li-PFAP_{13})-Elektrolyten. Aufgetragen ist die

Lade- und Entlade-Kapazität (linke Ordinatenachse) und Effizienz (rechte Ordinatenachse) gegen die Anzahl der Lade-/Entladezyklen

Lösungsmittel

- 5 Zur Synthese wurde n-Pentan jeweils vor Gebrauch über Benzophenon/Natrium und unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre getrocknet und destilliert. Die benötigte Menge wurden unter Schutzgas mit einer trockenen und sauberen Kanüle entnommen, das zur Kristallisation eingesetzten Lösungsmittel Chloroform p.a. (Sigma-Aldrich, 99,9%) wurde ohne weitere Vorbehandlung direkt eingesetzt. Propylencarbonat (Merck, 99,9%) wurde in einer Glovebox bei 4 °C gelagert und dort die benötigten
- 10 Mengen entnommen.

Edukte und Reagenzien

- Hydrazinhydrat (64% Hydrazin, 100% Hydrazinhydrat, Acros), 3*H*,3*H*-Perfluorpentan-2,4-dion (abcr, 99%), 3*H*,3*H*-Perfluorhexan-2,4-dion (Acros 90%), 3*H*,3*H*-Perfluorheptan-2,4-dion (abcr, 97%),
- 15 3*H*,3*H*-Perfluoroctan-2,4-dion (abcr, 97%), und 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol (Sigma-Aldrich, 99%) wurden bei einer Temperatur von 4 °C gelagert und ohne weitere Aufreinigung direkt verwendet. n-Butyllithium (1,6 M in n-Hexan, Acros) wurde bei einer Temperatur von 4 °C gelagert und die eingesetzten Volumina unter Argon-Schutzgasatmosphäre entnommen.

20 Beispiel 1

Darstellung von 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol

- Es wurden in einem 100 mL Zweihalskolben mit Magnetührstäbchen, Septum und Rückflusskühler 1 Äquivalent (5,00 g, 24,03 mmol) 3*H*,3*H*-Perfluorpentan-2,4-dion vorgelegt und in 15 mL
- 25 Chloroform gelöst. Zu dieser Lösung wurden langsam und unter Rühren 1,07 Äquiv. (1,287 g, 25,71 mmol) Hydrazinhydrat (64% Hydrazin) durch das Septum zugetropft. Die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten der Reaktionsmischung wurden 6 g Phosphorpentoxid zur Reaktionsmischung gegeben, der Kolben wieder verschlossen (Lösung erhitzt sich nach der Phosphorpentoxid-Zugabe) und weitere sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im
- 30 Anschluss wurde die leicht gelbe Reaktionsmischung noch heiß vom weißen bis gelartigen Bodensatz

in einen sauberen Kolben dekantiert und der Bodensatz noch einmal mit 5 mL Chloroform gewaschen. Die Vereinigten Reaktionslösungen wurden dann im Tiefkühlfach bei -32 °C für drei Tage zur Kristallisation gebracht. Die Kristalle wurden im Vakuum abfiltriert, mit etwas eiskaltem Chloroform (-32 °C) gewaschen und im Vakuum 2 Minuten getrocknet, da die Kristalle bereits bei

5 Raumtemperatur merklich sublimieren. 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol wurde in Form weißer Kristallnadeln erhalten. Die Ausbeute betrug 4,44 g, was 92% entsprach.

Beispiel 2

Darstellung von 5-(Perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol

10

In einem 100 mL Zweihalskolben wurden 1 Äquiv. 3*H*,3*H*-Perfluorhexan-2,4-dion (6,76 g, 26,19 mmol) in 15 mL Chloroform gelöst und anschließend langsam und unter gutem Rühren 1,07 Äquiv. (1,403 g 28,03 mmol) Hydrazinhydrat (64% Hydrazin) durch das Septum zugetropft. Die Reaktionsbedingungen, Aufreinigungsschritte und Kristallisation erfolgten wie in Beispiel 1

15 beschrieben. 5-(Perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol wurde in Form weißer Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug 6,65 g, was 96,5 % entsprach.

Beispiel 3

Darstellung von 5-(Perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol

20

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden in einem 100 mL Zweihalskolben 1 Äquiv. 3*H*,3*H*-Perfluorheptan-2,4-dion (2,00 g, 6,49 mmol) in 15 mL Chloroform gelöst und anschließend langsam und unter gutem Rühren 1,07 Äquiv. (0,347 g 6,94 mmol) Hydrazinhydrat (64% Hydrazin) durch das Septum zugetropft. Die Reaktionsbedingungen, Aufreinigungsschritte und Kristallisation erfolgen wie

25 in Beispiel 1 beschrieben. 5-(Perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol wurde in Form weißer Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug 1,79 g, was 91% entsprach.

Beispiel 4

Darstellung von 5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol

30

Es wurden in einem 100 mL Schlenkkolben 1 Äquiv. 3*H*,3*H*-Perfluoroktan-2,4-dion (2,95 g, 8,24 mmol) in 15 mL Chloroform gelöst und anschließend langsam und unter gutem Rühren 1,07 Äquiv. (0,44 g 8,82 mmol) Hydrazinhydrat (64% Hydrazin) durch das Septum zugetropft. Die Reaktionsbedingungen, Aufreinigungsschritte und Kristallisation erfolgen wie in Beispiel 1
5 beschrieben. 5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol wurde in Form weißer Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug 2,57 g, was 90% entsprach.

Beispiel 5

Darstellung von Lithium[3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazolid]

10

In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben mit Magnetrührstäbchen wurden unter Argon-Schutzgas 1,0 Äquiv. (0,74 g, 3,61 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazol eingewogen und mit einem Septum verschlossen. Die eingewogene Substanz wurde anschließend in 25 mL wasserfreiem n-Pentan gelöst. Nach vollständigem Auflösen wurde die Lösung unter weiterem Rühren auf eine
15 Temperatur von -78 °C in einem Isopropanol/Trockeneis-Kältebad abgekühlt. Nach dem Abkühlen wurde durch das Septum langsam 1,0 Äquiv. (2,25 mL, 3,61 mmol) n-Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten bei -78 °C gerührt, anschließend das Isopropanol/Trockeneis-Kältebad gegen ein Eisbad ausgetauscht und die Reaktionsmischung weitere
20 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Das ausgefallene weiße Salz wurde mit einer Kanüle in eine Umkehrfritte überführt und vom dort vom Lösungsmittel getrennt. Das Salz wurde noch zweimal mit 10 mL wasserfreiem n-Pentan gewaschen, im Vakuum getrocknet und innerhalb einer Glovebox aufbewahrt. Lithium[3,5-Bis(trifluormethyl)pyrazolid] wurde in Form eines weißen Pulvers erhalten. Die Ausbeute betrug 0,55 g, was 73% entsprach.

25 Beispiel 6

Darstellung von Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben, wobei abweichend 1,0 Äquiv. (0,83 g, 3,27 mmol) 5-(Perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol, mit 1,0 Äquiv. (2,04 mL, 3,27 mmol) n-
30 Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) versetzt und 20 mL wasserfreies n-Pentan als Lösungsmittel

verwendet wurden. Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] wurde in Form eines weißen Pulvers erhalten. Die Ausbeute betrug 0,43 g, was 50% entsprach.

Beispiel 7

5 Darstellung von Lithium[5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 5 beschrieben, wobei abweichend 1,0 Äquiv. (0,95 g, 2,69 mmol) 5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazol, mit 1,0 Äquiv. (1,68 mL, 2,69 mmol) n-Butyllithium (1,6 M in n-Hexan) versetzt und 20 mL wasserfreies n-Pentan als Lösungsmittel
10 verwendet wurden. Lithium[5-(Perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] wurde in Form eines weißen Pulvers erhalten. Die Ausbeute betrug 0,24 g, was 25% entsprach.

Beispiel 8

Thermoanalytische Untersuchungen der Polymerisation

15

Die in-situ Polymerisation der Lithiumsalze lässt sich über dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) verfolgen. Dabei wird bei einem gegebenen Temperaturvorschub gleichzeitig die Energieaufnahme einer Probe und eines Referenztiegels gemessen. Die aufgenommenen „Referenzenergien“ werden anschließend von denen der Probe subtrahiert. Chemische Reaktionen oder Phasenübergänge machen
20 sich dabei durch Veränderung der Kurvensteigung bemerkbar.

Die Messungen wurden in einem NETSCH DSC 204F1 (Phoenix[®]) durchgeführt. Hierfür wurden die Salze Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FEt_FPz]) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FBu_FPz]) unter Schutzgas in einer Glovebox in DSC-
25 Aluminiumtiegel eingewogen. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Einwaagen und benutzten Temperaturrampen aufgeführt:

30 Tabelle 1: Einwaagen und Temperaturprogramm der DSC-Messungen

Substanz	Einwaage / mg	Temperaturvorschub / K·min ⁻¹	Temperaturbereich / °C	Wiederholungen
Li[3,5-DiMe _F Pz]	8,0	10	-150 bis +150	5
Li[3,5-Me _F Et _F Pz]	6,0	10	-150 bis +150	3
Li[3,5-Me _F Bu _F Pz]	9,0	10	-150 bis +150	3

Die Figuren 1, 2 und 3 zeigen jeweils drei Durchläufe der DSC-Messungen für Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FEt_FPz]) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FBu_FPz]).

In den Figuren ist zu erkennen, dass die Lithiumsalze eine exotherme chemische Reaktion eingehen, wobei der Figur 1 zu entnehmen ist, dass Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]) zwei exotherme Reaktionen bei $T_b = 75,7^\circ\text{C}$ und $T_c = 107,9^\circ\text{C}$, d.h. Reaktion mit Folgereaktion, einging. Bei allen Lithiumsalzen begann die Reaktion im Bereich um $T_a = 50^\circ\text{C}$ und erreichte ihr Maximum im Bereich um $T_R = 100^\circ\text{C}$ bis 125°C . Anschließend klangen die Reaktionen ab. Die zweiten und dritten Durchläufe der DSC-Messungen lagen bis einschließlich 150°C nahezu übereinander, zeigten keine weiteren chemischen Reaktionen und wiesen jeweils alle einen Glasübergangspunkt auf. Dies ist typisch für Polymere.

Die Figur 4 zeigt vergrößerte Ausschnitte der Glasübergangspunkte des jeweils ersten und zweiten Durchlaufs der DSC-Messungen von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FEt_FPz]) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FBu_FPz]). Als Glasübergangstemperaturen wurden jeweils die Wendepunkte der Kurven gewählt. In der Figur 4 ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperatur des Salzes Li[DiMe_FPz] bei $T_g = 46^\circ\text{C}$ lag, die des zweiten homologen Lithiumsalzes (Li[Me_FEt_FPz]) bei $T_g = 15^\circ\text{C}$ und die des Salzes (Li[Me_FBu_FPz]) bei $T_g = 2^\circ\text{C}$. Damit wurde festgestellt, dass die Glasübergangstemperatur mit zunehmender Kettenlänge der polymerisierten Lithiumsalze sank. Es wird vermutet, dass vorhandene Hauptketten durch die perfluorierten Seitenketten auf Abstand gehalten wurden und dadurch einen größeren Bewegungsraum ermöglichten.

Die erhaltenen Polymere von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FEt_FPz]) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FBu_FPz]) wiesen jeweils einen harzähnlichen Charakter auf.

5

Beispiel 9

Herstellung von Gel-Polymeren

Zur Herstellung von Gel-Polymeren wurden Lithiumsalzlösungen von 1 Gew.-%, 5 Gew.-%, 10 Gew.-% und 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] in Propylencarbonat (PC) unter Argon-Schutzgasatmosphäre hergestellt, anschließend in ein NMR-Rohr gefüllt und durch Abschweißen zum Ausschluss von Sauerstoff und Wasser hermetisch verriegelt. Propylencarbonat ist ein in der Forschung im Bereich der Lithiumionen-Batterie-Technologie häufig eingesetztes Lösungsmittel. Anschließend wurde die Polymerisation bei ca. 30 °C über einen Zeitraum von 12 Wochen durchgeführt.

10
15

Es wurde festgestellt, dass die Lösung von 1 Gew.-% Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] ein zähflüssiges Gel ergab, während die Lösungen von 5 Gew.-%, 10 Gew.-% und 15 Gew.-% ein festes Gelpolymer ergaben. Dies zeigt, dass durch Polymerisation der Lithiumsalze in Carbonat-Lösungsmitteln in der Lithiumionen-Batterie-Technologie verwendbare Gel-Polymere herstellbar sind.

20

Beispiel 10

Stabilitätsmessungen der Elektrolytlösungen von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]

25

Zur Herstellung der Elektrolytlösungen wurden die gemäß Beispiel 5 und 7 synthetisierten und bis zur Verwendung bei -20°C gekühlten Salze Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-DiMe_FPz]) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li[3,5-Me_FBu_FPz]) unter Argon-Schutzgas in Propylencarbonat gelöst und in eine selbst-entwickelte Dreielektrodenmesszelle gefüllt und gut verschlossen. Die Dreielektrodenmesszelle enthielt eine mit Epoxidharz mantelisierte

30

					V	/ mV·s ⁻¹	
Li[3,5-DiMe _F Pz]	LSV	0,25	2,260	7,000	2,260	1	-
Li[3,5-DiMe _F Pz]	CV	0,25	2,260	7,000	2,260	1	3
Li[3,5-DiMe _F Pz]	LSV	0,25	2,460	2,460	-0,500	1	-
Li[3,5-DiMe _F Pz]	CV	0,25	2,460	2,460	-0,500	1	3
Li[3,5-Me _F Bu _F Pz]	LSV	0,10	2,320	7,000	2,320	1	-
Li[3,5-Me _F Bu _F Pz]	CV	0,10	2,320	7,000	2,320	1	3
Li[3,5-Me _F Bu _F Pz]	LSV	0,10	2,520	2,520	-0,500	1	-
Li[3,5-Me _F Bu _F Pz]	CV	0,10	2,520	2,520	-0,500	1	3

Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] zeigte eine elektrochemische Oxidationsstabilität von 4,4 V vs. Li/Li⁺ ($j = 0,012 \text{ mA/cm}^2$) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)-pyrazolid] eine elektrochemische Oxidationsstabilität von 5 V vs. Li/Li⁺ ($j = 0,0045 \text{ mA/cm}^2$).

5

Die elektrochemische Oxidationsstabilität von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)-pyrazolid] ist somit vergleichbar mit der kommerzieller Leitsalze wie LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄ und LiTFSI. Darüber hinaus sind die Salze somit gegenüber starken Oxidationsmitteln, wie Cer(IV)sulfat- und alkalischer Kaliumpermanganat Lösung stabil.

10

Weiter waren die Stromdichten in den reduktiven Bereichen bis Lithiumabscheidung (0 V vs. Li/Li⁺) verschwindend gering und die Salze zeigten keine Zersetzungsreaktionen bis zur Abscheidung von metallischem Lithium.

15

Desweiteren zeigten beide Lithiumsalze in Lösung keine fortwährenden Zersetzungen, weder gegenüber metallischem Lithium an der Referenzelektrode, noch gegenüber abgeschiedenem Lithium an der Arbeitselektrode. Weiter zeigte sich durch die Abnahme der Peak-Intensitäten der einzelnen Scans die Ausbildung einer Passivierungsschicht (SEI).

Somit zeigen Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] bereits als unpolymerisierte Lithiumsalze eine hohe elektrochemische Stabilität und damit große elektrochemische Stabilitätsfenster.

5 Beispiel 11

Messung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit über Impedanz

Das gemäß Beispiel 5 hergestellte Salz Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] wurde unter Argon-Schutzgas zu einer zylinderförmigen Tablette mit einer Höhe von 1535 μm und einem
10 Tablettendurchmesser von 6 mm gepresst. Hierzu wurde zunächst mit einem Pressdruck von 5 kN und einer Pressdauer von 5 Minuten, anschließend mit einem Pressdruck von 12 kN und einer Pressdauer von 15 Minuten und abschließend erneut mit einem Pressdruck von 5 kN und einer Pressdauer von 5 Minuten verpresst. Die Tablette wurde in einer gasdichten Festkörperimpedanzmesszelle (selbstbau) zwischen zwei durch einen Teflon-Abstandshalter getrennte Edelstahlelektroden gespannt. Die
15 Impedanzmessungen wurden durchgeführt mit dem Impedance/Gain-Phase Analyser 1260 (Solartron Instruments Ltd.) mit Thermostat FP88-ME (Julabo Labortechnik GmbH). Die Datenakquisition und Auswertung wurde mit den Programmen ZPlot Version 2.9c[®], ZView Version 2.9c[®], und OriginPro[®] 8 SR0 v8.0724 gemacht.

20 Der Frequenzbereich der Impedanzmessung lag im Bereich von 0,1 bis 100.000 Hz, die Spannungsamplitude lag bei 40 mV. Das Temperaturprogramm sah vor, dass die Probe bei einer Temperatur von -20 °C startete. Anschließend wurde die Probe in 10 °C-Schritten bis auf 90 °C aufgeheizt, dann wieder auf -20 °C abgekühlt und erneut auf 90 °C aufgeheizt wurde. Hierbei wurden jeweils 1 Stunden Wartezeit vor jeder Messung und bei jeder Temperatur eingehalten. Die
25 Gesamtmesszeit betrug 64 Stunden.

Die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeiten des Salzes von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] ($\text{Li}[3,5\text{-DiMe}_F\text{Pz}]$) und des in-situ generierten Polymers ist in der Figur 5 gezeigt. Im ersten Durchlauf der Impedanzmessung erfolgte die Polymerisation. Wie der Figur 5
30 entnommen werden kann, wies das Polymer nach dem Polymerisationsprozess bei einer Temperatur

von -20 °C eine gute ionische Leitfähigkeit von $3,3 \cdot 10^{-5}$ S/cm auf. Die Messung wurde zweimal mit nahezu gleichen Ergebnissen wiederholt. Es wurde festgestellt, dass bei Temperaturen im Bereich von 20°C bis 40 °C bereits nach kurzer Polymerisationszeit Leitfähigkeiten von 0,1 mS/cm erzielt wurden.

- 5 Dies ist insbesondere vorteilhaft im Vergleich zu Polyethylenoxid basierten Elektrolytsystemen, die mit sinkender Temperatur einen raschen nicht linearen Abfall (Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten) der ionischen Leitfähigkeit zeigen und beispielsweise bei 20 °C eine ionische Leitfähigkeit von nur ca. 10^{-8} S/cm aufweisen.

10 Beispiel 12

Messung der temperaturabhängigen ionischen Leitfähigkeit polymerer Lithiumpyrazolide

- Die Impedanzmessung wurde für die Lithiumpyrazolide Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluormethyl), Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluorethyl) und Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Seitenkette perfluorbutyl) wie in Beispiel 11 beschrieben wiederholt, wobei abweichend die Polymerisation bei 100 °C erfolgte und die Wartezeit ca. 10 Stunden lag.

- In der Figur 6 ist der dritte Durchlauf der Impedanzmessungen dargestellt, der jeweils die temperaturabhängige ionische Leitfähigkeiten der in-situ generierten Polymere zeigt. Wie der Figur 6 entnommen werden kann, wies das polymerisierte Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] bei einer Temperatur von 22 °C eine ionische Leitfähigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm auf, das polymerisierte Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] von $2,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm und das polymerisierte Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)-pyrazolid] von $5 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

25 Beispiel 13

Stabilitätsmessungen der Elektrolytlösungen weiterer Lithiumpyrazolide

- Wie in Beispiel 11 beschrieben, wurden linear sweep voltammetry (LSV) und cyclic voltammetry (CV) an gemäß den Beispielen 5 bis 7 synthetisierten und bis zur Verwendung bei -20°C gekühlten

Salzen Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] durchgeführt, wobei abweichend jeweils Lösungen mit einer Konzentration von 0,5 mol/l der Lithiumsalze in Propylencarbonat (PC) verwendet wurden. Der Spannungsvorschub betrug 1 mV/s.

Die Ergebnisse der LSV- und CV-Messungen zeigten, dass die Lithiumpyrazolide reduktiv stabil bis zur Abscheidung von metallischem Lithium waren. Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid] war stabil bis mindestens 4,5 V, während die Stabilität von Lithium[5-(perfluorethyl)-, 5-(perfluorbutyl)- und 5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] sogar im Bereich von 5 V bis 7 V lag. Die elektrochemische Oxidationsstabilität ist somit vergleichbar mit der kommerzieller Leitsalze.

Beispiel 14

Korrosionsmessungen an Aluminium Stromkollektoren

15

Es wurde untersucht, ob die Lithiumpyrazolide die Korrosion von Aluminiumkollektoren unterbinden.

Hierzu wurde jeweils eine lineare Vorschubvoltammetrie (engl. linear sweep voltammetry = LSV) gefolgt von einer zyklischen Voltammetrie-Messung (CV-Messung, CV = cyclic voltammetry) wie in Beispiel 10 beschrieben, durchgeführt, wobei jeweils 0,5 M von Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid], Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] in Propylencarbonat verwendet wurde.

Es zeigte sich, dass durch alle gemessenen Lithiumpyrazolide ab dem zweiten Zyklus mit jedem weiteren Zyklus eine fortwährende Korrosion der Aluminiumstromkollektoren inhibiert wurde.

Beispiel 15

Zyklisierung einer Lithiumeisenphosphat-Elektrode in einem Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid]-Elektrolyten

30

Zur Herstellung einer Lithiumeisenphosphat-Elektrode wurden zunächst 0,15 g Natrium-Carboxymethylcellulose (Na-CMC, WALOCEL™ CRT 2000 PPA 12, Dow Wolff Cellulosics) in 3 ml deionisiertem Wasser gelöst und 2 Stunden gerührt. Zu dieser Binderlösung wurden 300 mg
5 leitfähiger Kohlenstoff „carbon black“ (Super P®, Timcal) gegeben und erneut für 15 Stunden gerührt. Anschließend wurden 2,6 g Lithiumeisenphosphat (Life Power® P2, Süd-Chemie) zugefügt und bis zur Homogenität der Suspension gerührt. Diese wurde abschließend für eine Stunde bei 5000 rpm mit einem Hochenergieerührer (T 18 ULTRA-TURRAX®, IKA) dispergiert. Die Elektrodenzusammensetzung betrug bezogen auf das Gesamtgewicht 85 Gew.-%
10 Lithiumeisenphosphat (LiFePO₄, LFP), 10 Gew.-% Kohlenstoff und 5 Gew.-% Binder.

Aluminiumfolie wurde in 5 Gew.-% KOH (60 °C, 60 s, d = 20 µm) geätzt, mit Reinwasser (Millipore) gespült und sofort anschließend mittels einer Rakel mit der Suspension mit einer Nassfilmdicke von 120 µm beschichtet. Die Dicke der getrockneten Schicht betrug 22 µm bis 24 µm. Die Elektrode
15 wurde für 15 Stunden bei 80°C getrocknet. Anschließend wurden runde Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm ausgestanzt und für 48 Stunden bei 120°C und 10⁻³ mbar getrocknet. Die Flächenbeladung betrug ca. 2,85 mg cm⁻², entsprechend 2,42 mg cm⁻² LiFePO₄ (LFP). Aus Lithiumfolie (99,99 %, Rockwood Lithium) wurden runde Elektroden mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 0,5 mm ausgestanzt und als Gegenelektrode (CE) verwendet.

20 Die Zyklisierung erfolgte in Drei-Elektroden Swagelok®-Zellen mit Lithiummetallfolien als Gegen- und Referenzelektroden (CE, RE) und der Lithiumeisenphosphat(LFP)-Elektrode als Arbeitselektrode (WE). Der Zusammenbau der Zelle erfolgte in einer mit einer Inertgasatmosphäre an Argon gefüllten Glovebox mit einem Sauerstoffgehalt unter 0,6 ppm und Wassergehalt kleiner als 0,2 ppm. Die
25 Versuche erfolgten unter Verwendung eines Series 4000 battery tester (Maccor) und eines Autolab PGSTAT302N (Metrohm). Die Zellen wurden unter Verwendung von sechs Vliesen FS 2190 (d ≈ 1,2 mm, Ø = 13 mm, Freudenberg) als Separator und 50 µl flüssigem Elektrolyten gebaut. Als Elektrolyt wurde eine 0,7 M Lösung von (Lithium[3-(perfluorpropyl)-5-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li-PFAP₁₃) in einer 1:1-Mischung, bezogen auf das Gewicht, von Ethylencarbonat (EC) und
30 Dimethylcarbonat (DMC) verwendet.

Zunächst wurde eine Zyklovoltametrie der Zelle durchgeführt, um die Elektrodenkinetik und elektrochemische Stabilität gegen das Aktivmaterial zu testen. Der Konstantstrom (CC) wurde zum LFP-Gehalt der Elektrode in Bezug gesetzt und die spezifische Kapazität von 170 mAh g^{-1} berücksichtigt. Die Zellen wurden zwischen 2,8 and 4,2 V vs. Li/Li⁺ zyklisiert, wobei das Potential unter Verwendung der Lithiumreferenz beobachtet wurde. Die Zyklisierung wurde bei verschiedenen Entladeraten durchgeführt, wobei konstant bei 0,1 C geladen und bei 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, und 0,1 C für jeweils 3 Zyklen entladen wurde. Anschließend wurde der Konstantstrom auf 1C Laden/Entladen gesetzt.

10

Die Figur 11 zeigt das Zyklovoltamogramm des ersten und zweiten Zyklus einer langsamen Zyklovoltametrie von 0,7 M (Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li-PFAP₁₃) in EC/DMC. Das erste Signal der Delithiierung (Positivstrom 3,58 V vs. Li/Li⁺) ist breit, was zeigt das Oxidation von LiFePO₄ langsam abläuft. Die Reduktion begann bei 3,5 V, wobei ebenfalls ein breites Signal detektiert wurde. Im zweiten Zyklus verengten sich die Signale der Oxidation, was auf eine schnellere Elektrode/Elektrolyt-Antwort hindeutet, während das Signal der Reduktion breit blieb. Die Effizienz des ersten Zyklus lag bei 74%.

15

Die Figur 12 zeigt die spezifische Kapazität der LFP-Elektrode unter Verwendung eines Elektrolyten mit 0,7 M (Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li-PFAP₁₃). Aufgetragen ist auf der linken Ordinatenachse die Lade- und Entladekapazität und auf der rechten Ordinatenachse die Effizienz gegen die Anzahl der Lade/Entladezyklen. Die ersten Zyklen zeigen die Leistung der Elektrode bei verschiedenen C-Raten. Ein Laden mit 0,1 C führte zu einer Kapazität von 116 mAh g^{-1} . Die mittlere Kapazität lag bei 42 mAh g^{-1} bei 1C. Die lange Zyklisierung mit einer Effizienz von ca. 100% zeigt, dass die Kapazität über mehr als 150 Zyklen konstant war.

20

25

Die Zelle zeigte bei Verwendung eines Elektrolyten von 0,7 M Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid] (Li-PFAP₁₃) in EC/DMC somit ein sehr stabiles Kapazitätsverhalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



worin:

M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;

X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder

10

X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,

wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

15

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
- lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis

20

- 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
- C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend

25

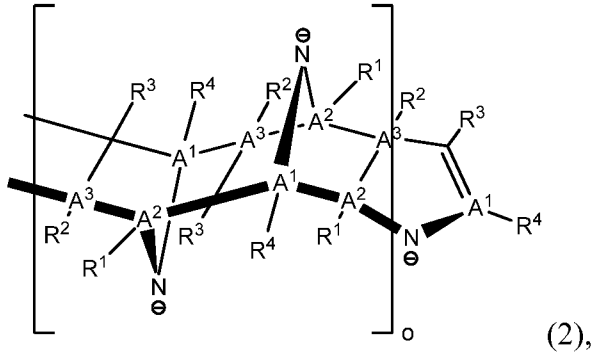
- C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR' oder NR'₂ wobei R' gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;

m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;

n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

30

2. Ionenleitende polymere Verbindung Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die ionenleitende polymere Verbindung eine Struktur gemäß der allgemeinen Formel (2) wie nachstehend angegeben aufweist:



5 worin:

A¹, A², A³ sind Kohlenstoff oder Stickstoff, wobei jeweils A¹, A¹ und A³, oder A² und A³ Stickstoff sein können, und wobei die Stickstoffatome keinen Substituenten R¹, R², R³ oder R⁴ aufweisen,

R¹, R², R³, R⁴ sind ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 10
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis

15

 - 7 Kohlenstoffatomen,
 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist

20

 - aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod,

- 57 -

NH₂ und/oder NHR' oder NR'₂ wobei R' gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;

o ist eine halbzahlige oder ganze Zahl von zwischen 0,5 und 100.000, bevorzugt von zwischen 0,5 und 1.000, vorzugsweise von zwischen 0,5 und 10, weiter bevorzugt von
5 zwischen 0,5 und 3,5.

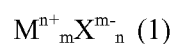
3. Ionenleitende polymere Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein heterozyklisches Lithiumsalz ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 10 - Lithium[3,5-bis(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
 15 - Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

4. Ionenleitende polymere Verbindung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) ein heterozyklisches Pyrazolid ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- 20 - Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Natrium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
 25 - Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].

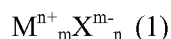
5. Verfahren zur Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben



30 worin:

- 58 -

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- 5 X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - 10 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - 15 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-,
 - 20 Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2,
- wobei die Polymerisation im Wege einer Diels-Alder-Reaktion durchgeführt wird.
- 25
6. Ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 5.
7. Elektrolyt, umfassend eine ionenleitende polymere Verbindung erhältlich durch Polymerisation einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben



worin:

M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;

X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte

5 Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder

X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen,

wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist

10 mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:

- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

- lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,

15 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

- C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen

20 substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend

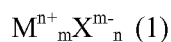
C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-, Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder

unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;

m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;

25 n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.

8. Elektrolyt, umfassend ein Leitsalz gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben:



30 worin:

- 60 -

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- 5 X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - 10 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - 15 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-,
 - 20 Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2.
- 25 9. Verfahren zur Herstellung einer ionenleitenden polymeren Verbindung gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation der Anionen der Verbindung gemäß Formel (1), vorzugsweise als in-situ-Polymerisation in einer elektrochemischen Zelle.
10. Elektrochemische Zelle, umfassend eine positive Elektrode und eine negative Elektrode und
- 30 einen Elektrolyten gemäß Anspruch 7 oder 8, insbesondere umfassend eine ionenleitende polymere

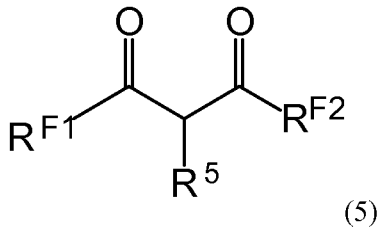
Verbindung gemäß Anspruch 1, wobei die elektrochemische Zelle vorzugsweise keinen Separator umfasst.

11. Elektrochemische Energiespeichervorrichtung insbesondere Alkalimetall-Ionenbatterie,
5 Lithium-basierter Energiespeicher, Dual-Ionen-Zelle oder Superkondensator enthaltend einen Elektrolyten gemäß Anspruch 7 oder 8.
12. Verwendung einer ionenleitenden polymeren Verbindung gemäß Anspruch 1 als Elektrolyt für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen, als ionenleitende Schicht oder als
10 Metallionen permeable Membran in Sensoren, insbesondere als Alkaliionen vorzugsweise Lithium permeable Membran, in elektrochemischen Anzeigen, Ionenaustauscher-Matrizes, galvanischen Zellen und Superkondensatoren, oder als Additiv in farbstoffsensitiven Solarzellen.
13. Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben: $M_m^{n+}X_n^{m-}$ (1),
15 wobei die Verbindung ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend:
- Lithium[5-(perfluorethyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[5-(perfluorbutyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Lithium[4-cyano-5-heptyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - 20 - Lithium[4-cyano-5-isopentyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - Natrium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Kalium[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Magnesium-di[3,5-(bistrifluormethyl)pyrazolid],
 - Natrium[5-(perfluorpropyl)-3-(trifluormethyl)pyrazolid],
 - 25 - Lithium[5-Phenyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid] und/oder
 - Lithium[5-*tert*-Butyl-3-(trifluormethyl)pyrazolid].
14. Verwendung einer Verbindung gemäß der allgemeinen Formel (1) wie nachstehend angegeben
30 worin:
- $$M_m^{n+}X_n^{m-} \quad (1)$$

- 62 -

- M ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Li, Na, K und/oder Mg;
- X ist ein Stickstoffhaltiger Heterozyklus umfassend wenigstens zwei konjugierte Doppelbindungen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Pyrazolide, Pyrrolide, 1,2,3-Triazolide und/oder 1,2,4-Triazolide, oder
- 5 X umfasst mehrere kondensierte, direkt verbundene oder durch C₁-C₁₀-Alkylgruppen verbundenen Heterozyklen, wobei X einfach oder mehrfach jeweils gleich oder unabhängig voneinander substituiert ist mit einem Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend:
- lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - 10 - lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen,
 - lineare oder verzweigte einfach, mehrfach oder vollständig mit einem Halogen ausgewählt aus der Gruppe umfassend Chlor, Brom und/oder Iod halogenierte Alkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkyl-Gruppen mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,
 - 15 - C₁₋₁₀-Alkoxy-, C₁₋₁₀-Alkanoyl-, Nitril-, SF₅-, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl, Nitro-, NH₂-, NHR- oder NR₂-Gruppen wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl, Aryl-Gruppen und/oder Aryl-Gruppen substituiert mit einem oder mehreren Substituenten ausgewählt aus der Gruppe umfassend C₁₋₁₀-Alkanyl-, C₁₋₁₀-Perfluoralkyl, C₁₋₁₀-Alkoxy-, Nitril, SF₅, Sulfonyl-, Sulfonylimidyl-,
 - 20 Nitro-, Fluor, Chlor, Brom, Iod, NH₂ und/oder NHR oder NR₂ wobei R gleich oder unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend C₁₋₅-Alkyl und/oder C₁₋₅-Alkanoyl;
- m ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2;
- n ist eine ganze Zahl von zwischen 1 und 2,
- als Leitsalz für elektrochemische Zellen und Energiespeichervorrichtungen.
- 25
15. Verfahren zur Herstellung eines substituierten Pyrazols, durch Umsetzung eines Diketons gemäß der allgemeinen Formel (5) wie nachstehend angegeben:

- 63 -



worin:

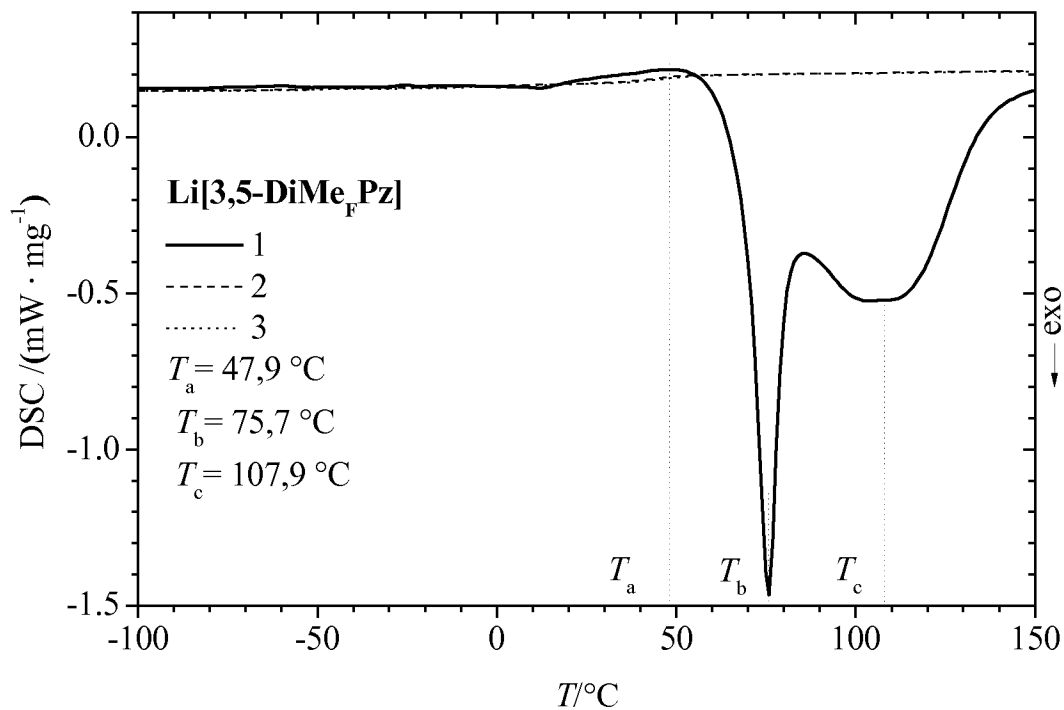
R^{F1}, R^{F2} ist jeweils gleich oder unabhängig voneinander ausgewählt aus der Gruppe umfassend lineare oder verzweigte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Nitril und/oder SF_5 ,

R^5 ist ausgewählt aus der Gruppe umfassend H, lineare oder verzweigte, nicht fluorierte, einfach oder mehrfach fluorierte oder perfluorierte Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Nitril und/oder SF_5 ,

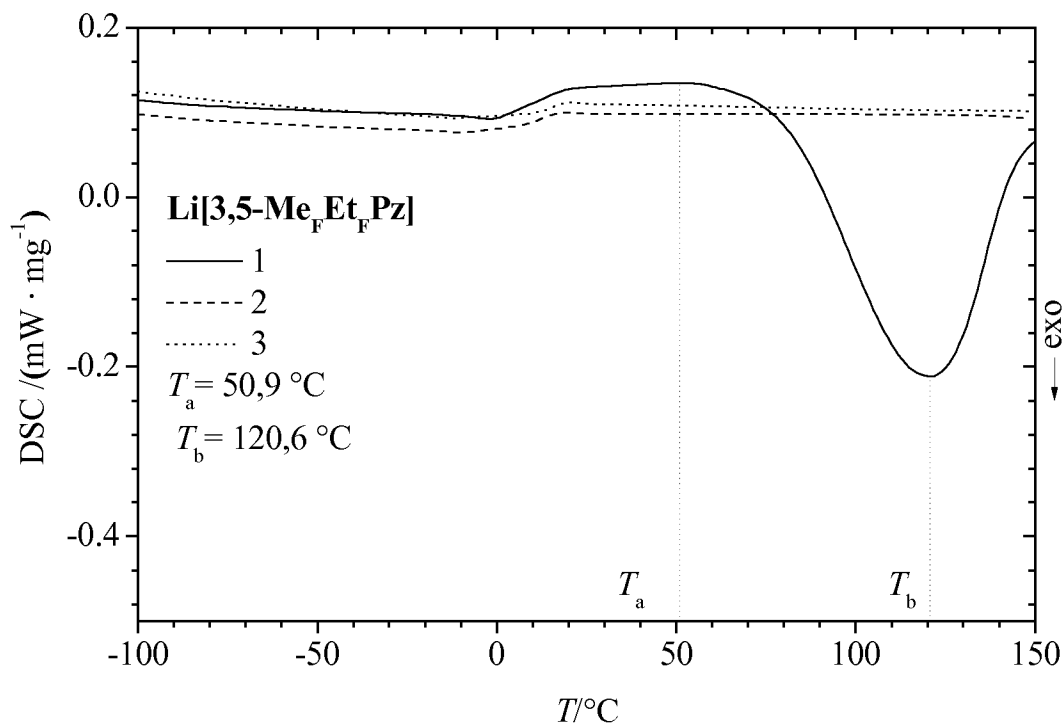
mit Hydrazinhydrat unter Zugabe von Phosphorpentoxid.

10

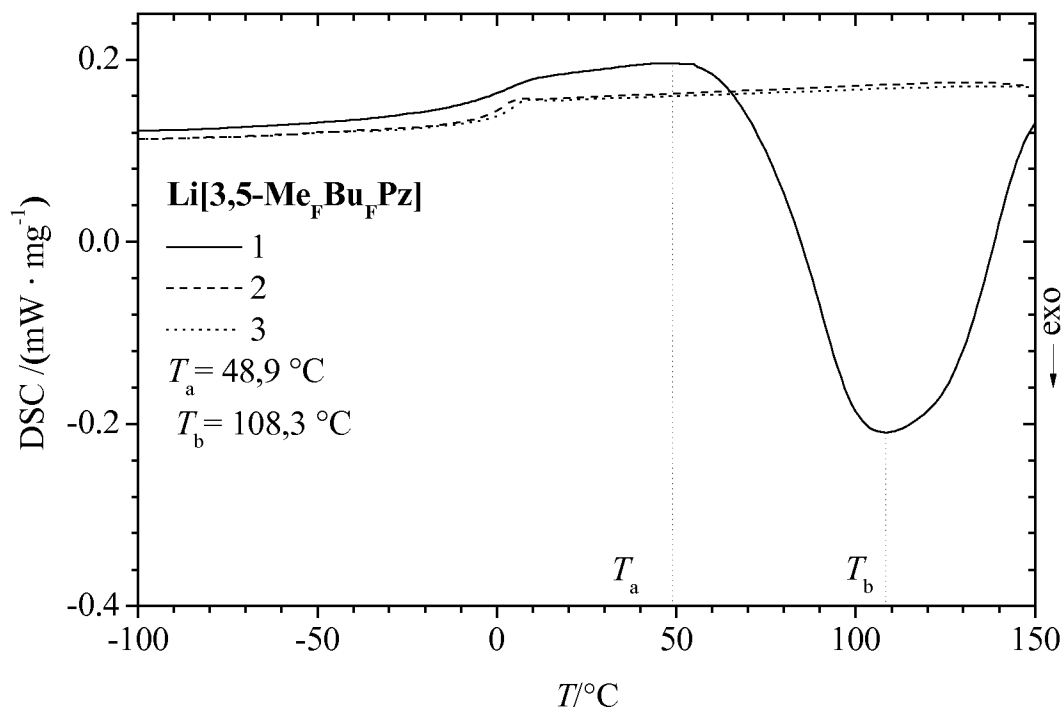
Figur 1



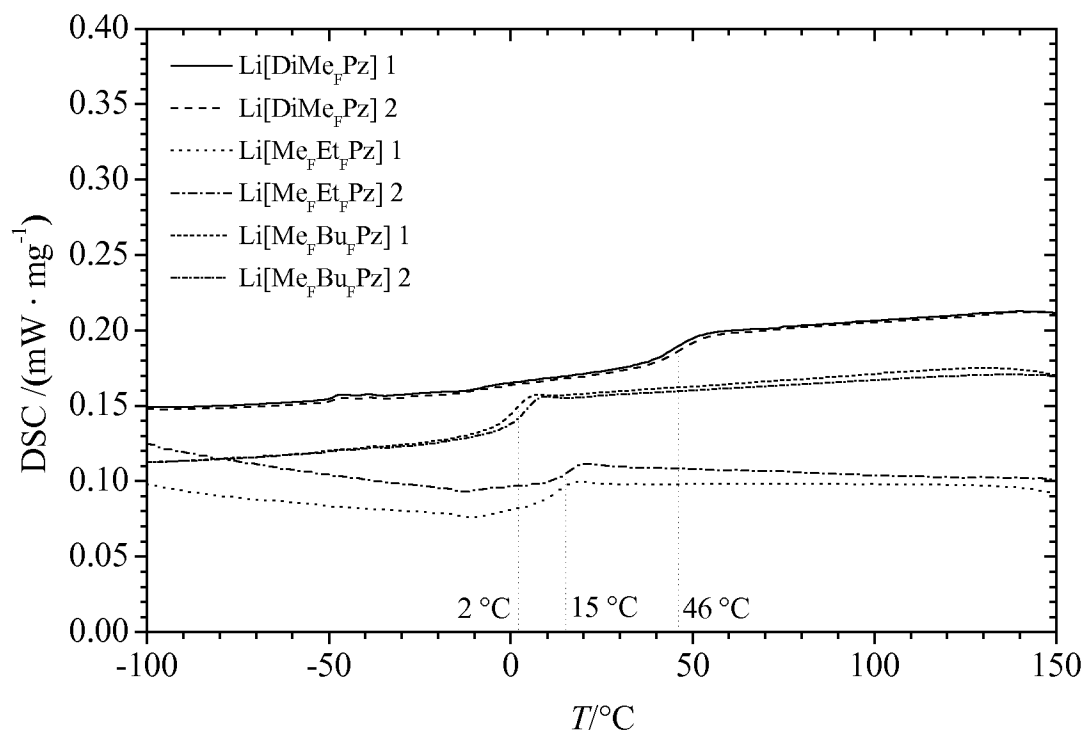
Figur 2



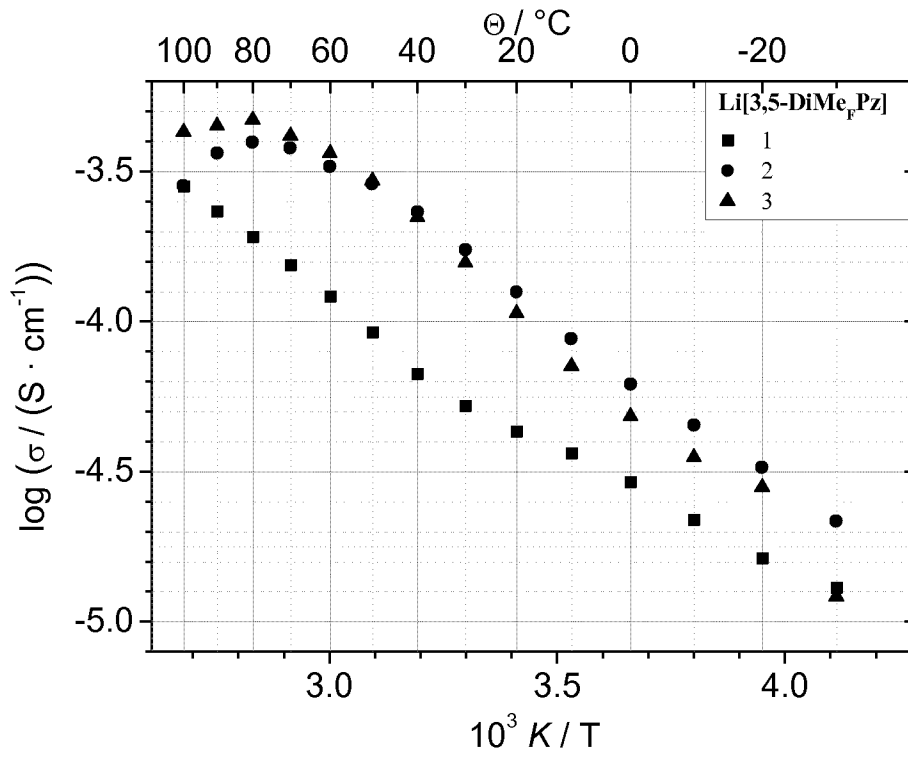
Figur 3



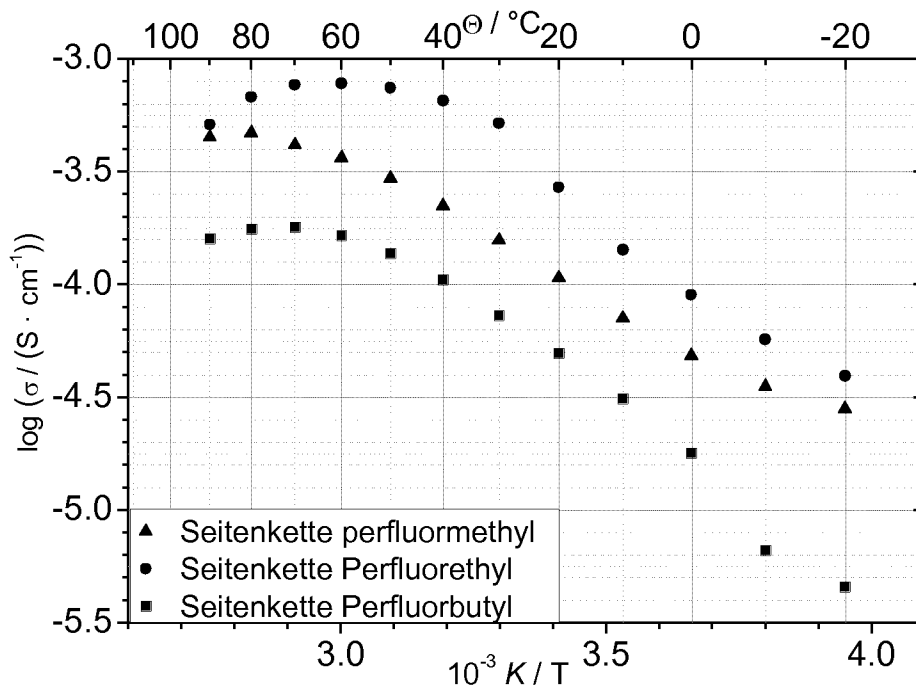
Figur 4



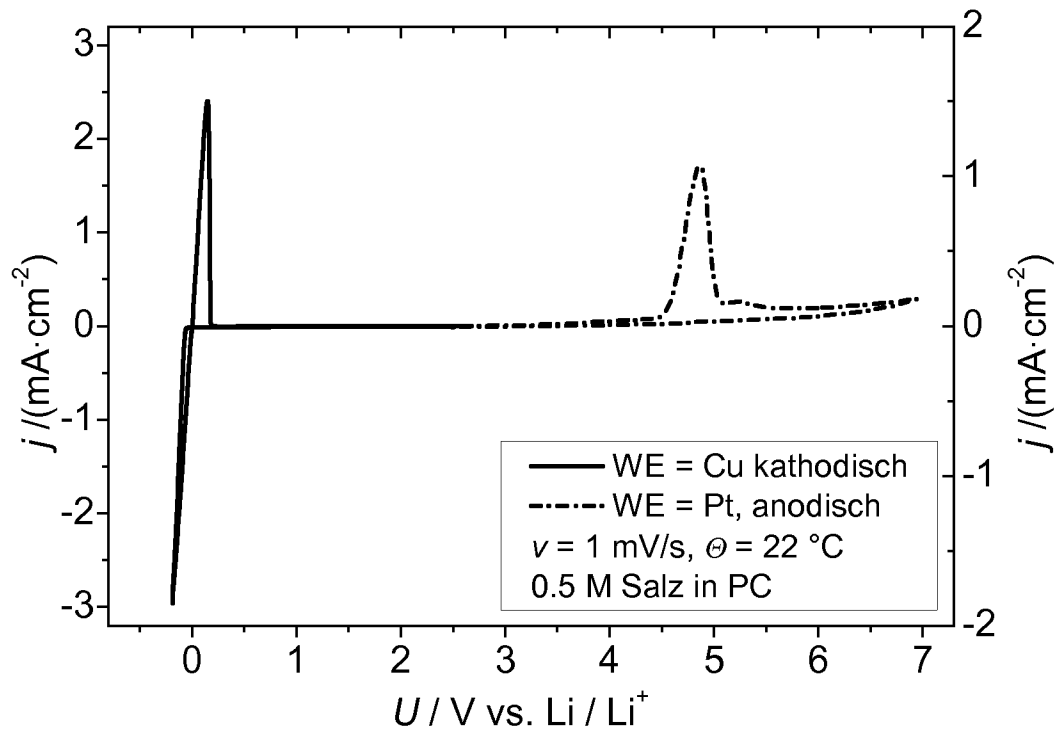
Figur 5



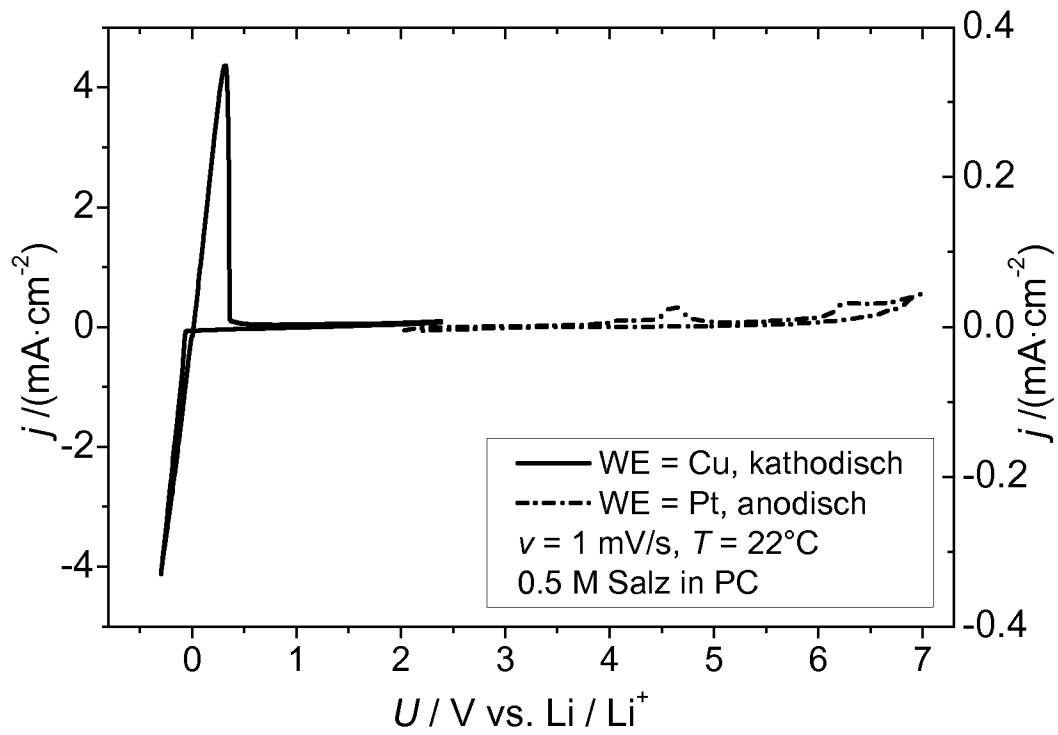
Figur 6



Figur 7

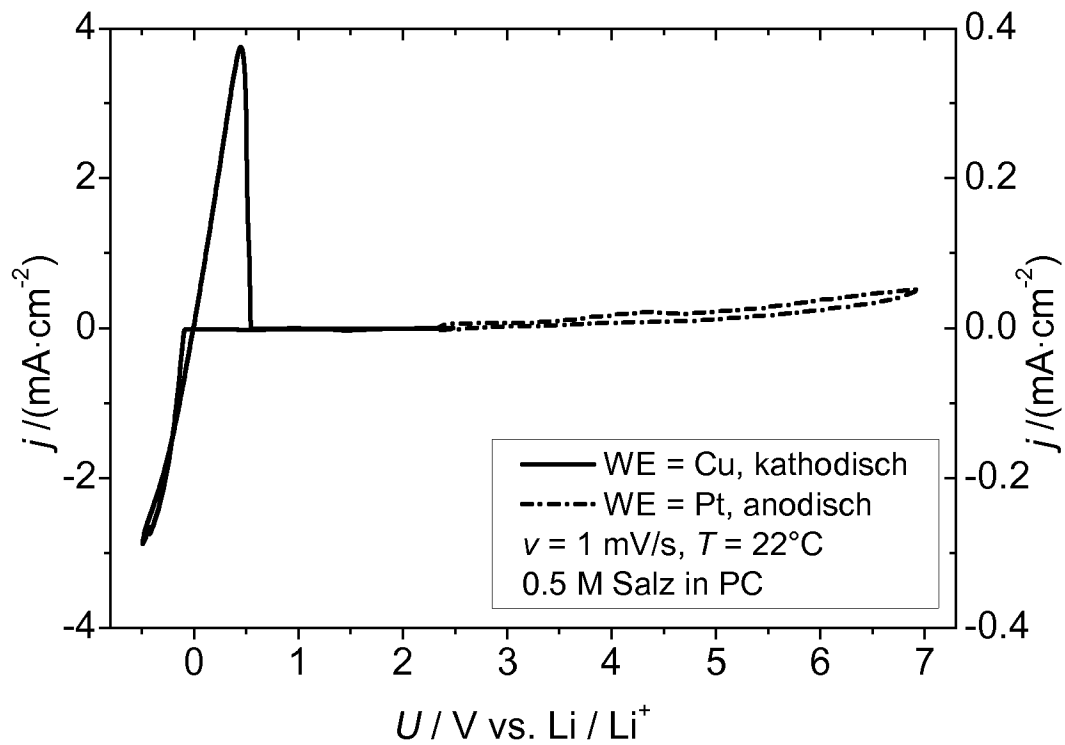


Figur 8

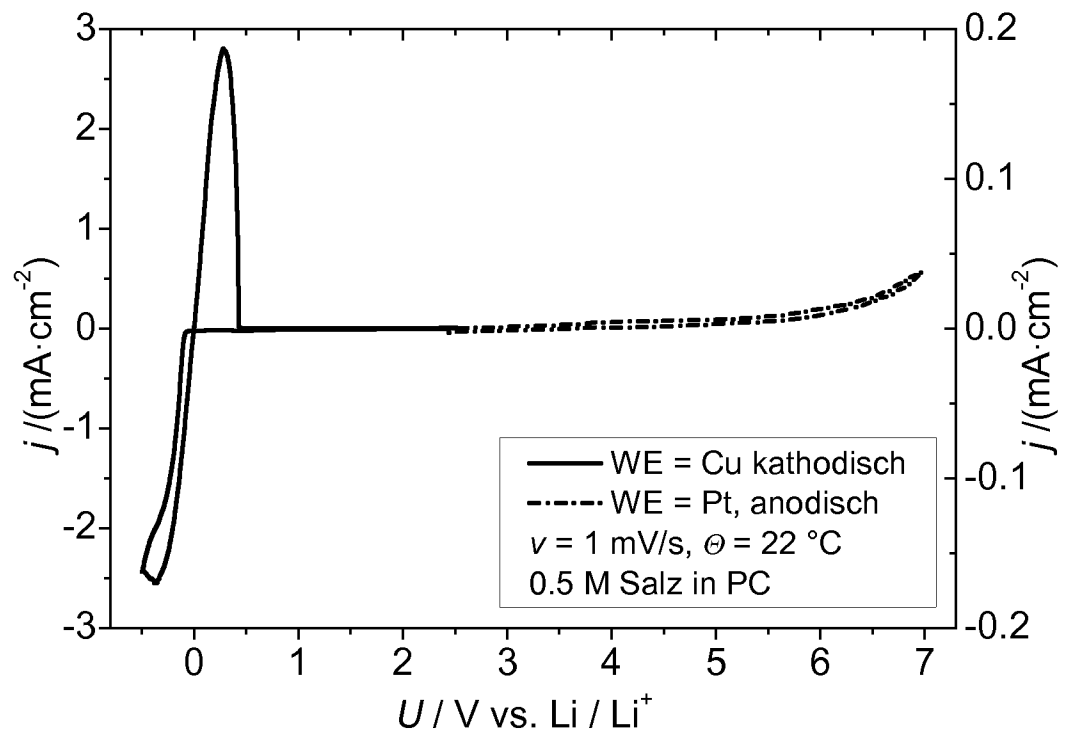


5 / 6

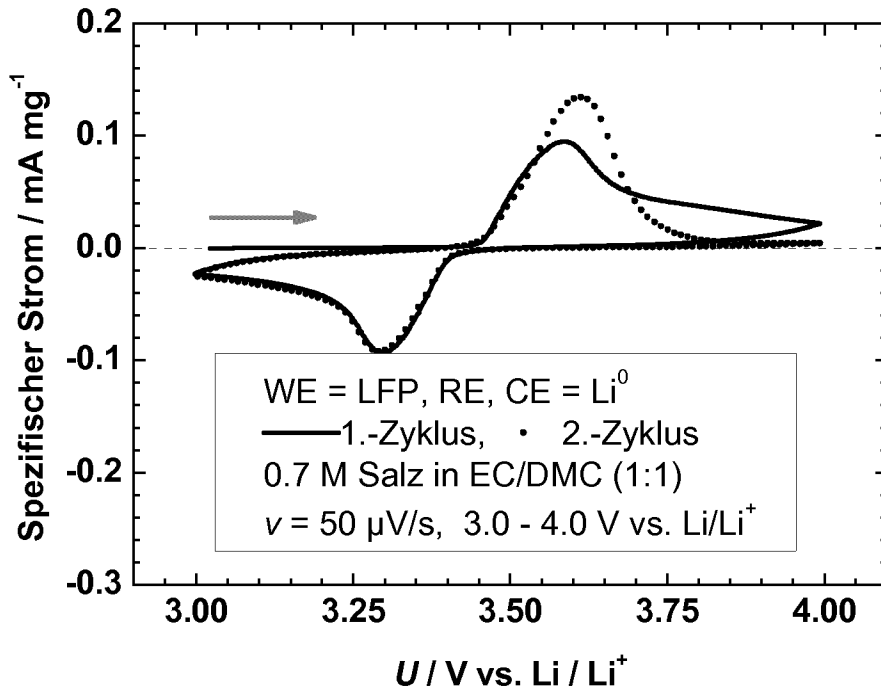
Figur 9



Figur 10



Figur 11



Figur 12

