



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 37 455 T2** 2008.08.21

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 108 270 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 37 455.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/17616**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 938 974.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/011742**

(86) PCT-Anmeldetag: **04.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **02.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.06.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.08.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **H01M 6/16** (2006.01)

**H01M 10/40** (2006.01)

**C07C 311/09** (2006.01)

**C07C 317/44** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**139315                      25.08.1998                      US**

(73) Patentinhaber:

**3M Innovative Properties Co., Saint Paul, Minn.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB**

(72) Erfinder:

**FANTA, Alan D., Saint Paul, MN 55133-3427, US;  
PHAM, Phat T., Saint Paul, MN 55133-3427, US;  
LAMANNA, William M., Saint Paul, MN 55133-3427,  
US**

(54) Bezeichnung: **CYANO-SUBSTITUIERTE AMIDSALZE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft cyanosubstituierte Salze einschließlich cyanosubstituierter Methide und Amide.

**[0002]** In der Technik ist man ständig auf der Suche nach neuen schwach koordinierenden Anionen, die stark dissoziierende Salze bilden. Derartige Salze können häufig als Leitfähigkeitsadditive oder -verbesserer, wenn in anderen Materialien gelöst oder dispersiert; als kationische Polymerisationsinitiatoren oder Katalysatoren; als Antistatikadditive; als Tenside verwendbar sein und häufig in Kombination mit anderen Materialien zum Leiten von elektrischen Ladungen, beispielsweise als Elektrolyte (Innenleiter) in elektrochemischen Zellen wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Superkondensatoren und elektrochemischen Sensoren usw., verwendet werden.

**[0003]** Natürlich sollten diese Salze spezielle chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, um bei derartigen Anwendungen verwendbar zu sein. Erstens müssen sie eine gute Ionenleitfähigkeit aufweisen. Bei vielen Anwendungen müssen sie außerdem thermisch und elektrochemisch stabil sein. Sie sollten keine Schädigung anderer Komponenten von Systemen, in denen sie verwendet werden, verursachen (z. B. Korrosion). Sie sollten umweltverträglich sein, und sie können vorzugsweise zu einem wirtschaftlich vertretbaren Preis hergestellt werden. Bei Verwendung in elektrochemischen Zellen sollten die Salze gute Cyclisierungseigenschaften aufweisen und elektrochemische Zellen produzieren, die mit minimalen Sicherheitsbedenken betrieben und instand gehalten werden können.

**[0004]** In bezug auf die sehr spezielle Anwendung von Salzverbindungen in elektrochemischen Zellen besteht sowohl ein gegenwärtiger als auch ein erwarteter zukünftiger Bedarf an leichten, wiederaufladbaren Stromquellen mit hoher Energiedichte zur Verwendung auf dem Automobilmarkt, in der Industrie und auf dem Verbrauchermarkt. Viele dieser Bedürfnisse können durch die Lithiumionenbatterietechnologie erfüllt werden, die die Verwendung von in einem nichtwässrigen Lösungsmittel gelösten Elektrolytsalzen, um als Elektrolyt zu wirken, erfordern. Diese Elektrolytlösung wirkt als Medium, in dem Ionenleitung zwischen Elektroden erfolgen kann, was für eine Ladungsbalance in einer elektrochemischen Zelle, wie einer Batterie, sorgt.

**[0005]** Es gibt gegenwärtig nur eine kleine Zahl von Elektrolytsalzen, die bekanntlich zur Verwendung in Lithiumionenbatterien geeignet sind, und sie haben alle erkennbare Nachteile. Das gebräuchlichste Elektrolytsalz ist  $\text{LiPF}_6$ , das gute Leitfähigkeit und Korrosionsbeständigkeit aufweist, aber thermisch und hydrolytisch instabil ist. Hydrolytisch instabil bedeutet, daß die Einwirkung von Wasser zu Zersetzung unter Bildung von Fluoridionen führt. Andere Salze mit möglicher Verwendung als Lithiumelektrolyte sind u. a.  $\text{LiAsF}_6$  (toxisch),  $\text{LiBF}_4$  (verhältnismäßig schlechte Leitfähigkeit) und  $\text{LiClO}_4$  (potentiell explosiv). Es gibt auch eine Reihe bekannter fluororganischer Lithiumverbindungen, von denen jede ihre eigenen speziellen Nachteile aufweist. Moleküle wie  $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$  und  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  sind thermisch sehr stabil, können aber auf Aluminiumstromsammler korrosiv wirken, und  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  ist für die meisten Anwendungen in technischem Maßstab in der Herstellung teuer. In der EP-A-0 850 921 werden ionisierbare Dicyanomethylderivate beschrieben.

**[0006]** In der Batterieindustrie sucht man gegenwärtig nach Elektrolytsalzen, die auf brauchbaren Leitfähigkeitsniveaus leistungsfähig sind, leicht handhabbar sind und zu einem vernünftigen Preis produziert werden können.

**[0007]** Amidsalze, die im Fall eines Amidsalzes eine Cyanogruppe (-CN-Gruppe) enthalten, haben sich bei Anwendungen, die eine hohen Grad an Ionendissoziation erfordern, als brauchbar erwiesen. Die Salze eignen sich besonders gut zur Verwendung als Elektrolytkomponenten in elektrochemischen Zellen, wie Batterien, Brennstoffzellen, Kondensatoren, Superkondensatoren, elektrochemischen Sensoren und Elektrolytzellen, indem sie ein Mittel zur Ionenleitung und zum Ionen transport bereitstellen.

**[0008]** Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung einen Elektrolyt, der ein Salz eines N-Cyano-substituierten Amids (z. B. eines N-Cyano-substituierten Carboxamids oder eines N-Cyano-substituierten Sulfonamids) oder eine Mischung davon in einem Matrixmaterial enthält, gemäß den Ansprüchen 1 bis 5.

**[0009]** Genauer gesagt enthält die vorliegende Erfindung als Elektrolyt ein Matrixmaterial und ein Salz der Formel (I):



wobei y für 1 oder 2 steht;

X für N steht, n für 1 steht;

R für ein Fluoratom, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen fluorierten Kohlenwasserstoffrest steht;

Q für einen verbindenden Rest steht und

$M^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht. In dem Elektrolyt kann auch eine Mischung von Salzen der Formel (I) enthalten sein.

**[0010]** Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische Zelle, enthaltend den oben beschriebenen Elektrolyt, eine Anode und eine Kathode.

**[0011]** Ein anderer Aspekt der vorliegenden Erfindung enthält bestimmte neue Amidsalze, bei denen es sich um Salze eines N-Cyano-substituierten Amids (z. B. eines N-Cyanosubstituierten Carboxamids oder eines N-Cyanosubstituierten Sulfonamids) handelt, wie in den Ansprüchen 8 bis 17 beschrieben.

**[0012]** Neue Salze der Erfindung enthalten Amidsalze der Formel (III)



wobei y für 1 oder 2 steht;

R für ein Fluoratom oder einen perfluorierten Kohlenwasserstoffrest steht;

Q für einen verbindenden Rest steht und

$M^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht.

**[0013]** Weitere Salze enthalten Salze, enthaltend polymerisierbare Gruppen, beispielsweise



wobei y für 1 oder 2 steht;

R für einen halogenierten oder nichthalogenierten, polymerisierbaren Rest steht und

$M^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht.

#### Definitionen

**[0014]** In der gesamten Anmeldung gelten die folgenden Definitionen:

"Elektrochemische Zelle" schließt alle Vorrichtungen zur Speicherung von elektrischer Energie und Elektrolysezellen einschließlich von Kondensatoren, Superkondensatoren, elektrochromen Vorrichtungen, elektrochemischen Sensoren, Brennstoffzellen und Batterien ein.

**[0015]** "Makromolekulares Material" bezieht sich auf ein Homopolymer, Copolymer oder eine Kombination davon, das bzw. die gegebenenfalls vernetzt und/oder weichgemacht sein kann.

**[0016]** "Gel" bezieht sich auf ein mit Lösungsmittel gequollenes physikalisch oder chemisch vernetztes Polymer.

**[0017]** "Matrix" oder "Matrixmaterial" bezieht sich auf ein Medium (z. B. einen Feststoff, eine Flüssigkeit, ein Gel oder rein weichgemachtes Polymer), in dem Elektrolytsalze gelöst oder dispergiert werden können, um einen innenleitenden Elektrolyt zu bilden. Für eine "Lithiumionenbatterie" ist die Matrix flüssig; für eine "Lithiumpolymerbatterie" ist die Matrix ein Feststoff, ein Gel oder ein weichgemachtes Polymer.

**[0018]** "Weichgemachtes Polymer" bezieht sich auf ein Polymer, enthaltend ein niedermolekulares Additiv, wie ein organisches Lösungsmittel.

**[0019]** Die angegebenen Spannungen beziehen sich auf elektrische Potentialdifferenzen zwischen einer positiven Elektrode gemessen in bezug auf eine  $Li/Li^+$ -Referenzelektrode, sofern nicht anders vermerkt.

**[0020]** Ein "fluorierter Kohlenwasserstoffrest" kann ein teil- oder vollfluorierter Kohlenwasserstoffrest sein. Ein teilfluorierter Kohlenwasserstoff existiert, wo nur ein Teil der Wasserstoffatome in dem Kohlenwasserstoff durch Fluoratomer ersetzt worden ist, wohingegen in einem vollfluorierten oder perfluorierten Kohlenwasserstoffrest im wesentlichen alle der Wasserstoffatome, z. B. mindestens 90%, die an Kohlenstoff gebunden sind, durch Fluor ersetzt worden sind. Es kann jedoch ein gelegentliches kohlenstoffgebundenes Wasserstoffatom,

Bromatom oder Chloratom vorhanden sein. Wo vorhanden, liegen sie jedoch vorzugsweise durchschnittlich nicht mehr als einmal auf alle zwei Kohlenstoffatome vor. Somit sind die Nichtgerüstvalenzbindungen vorzugsweise Kohlenstoff-Fluor-Bindungen.

**[0021]** Ein "Kohlenwasserstoffrest" bezieht sich auf einen einwertigen oder zweiwertigen geradkettigen oder verzweigten aliphatischen Rest, einen cycloaliphatischen Rest, cycloaliphatisch-aliphatischen Rest oder einen Aryl-, Biaryl- oder Aralkylrest. Diese Reste werden weiter unten weiter definiert.

**[0022]** "Ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest" bezieht sich auf einen Kohlenwasserstoffrest, z. B. einen Alkylrest, der entweder in Form einer geraden oder verzweigten Kette vorliegt und in diesem Fall im Bereich von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder wie anderweitig angegeben liegt.

**[0023]** "Cycloaliphatischer Rest" ist ein cyclischer Rest, z. B. ein Cycloalkylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und bezieht sich auf einen cyclischen gesättigten Rest. Der Rest enthält somit beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl und dergleichen.

**[0024]** "Alkylen" bezieht sich auf gerad- oder verzweigt-kettige zweiwertige organische Reste, die an beiden Enden mit einem anderen Rest oder anderen Resten verknüpft sein können. Bevorzugte Alkylenreste sind Ethylen und Propylen.

**[0025]** "Acyl" bezieht sich auf einen geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Kohlenwasserstoffrest, der einen Carbonylrest aufweist, wie einen Alkanoylrest, z. B. Acetyl oder Aroyl, z. B. Benzoyl.

**[0026]** "Fluorierter zweiwertiger Kohlenwasserstoff" bezieht sich auf gerad- oder verzweigt-kettige zweiwertige teilfluorierte organische Reste, die an beiden Enden mit einem anderen Rest oder anderen Resten verknüpft sein können, wie ein "Fluoralkylen"-Rest, z. B. Fluorethylen, Fluorpropylen und Fluorbutylen.

**[0027]** Der Begriff "Aryl" bezieht sich auf einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen Kohlenwasserstoff, vorzugsweise einen Phenyl- oder Naphthylrest, der unsubstituiert oder durch gut anerkannte aromatische Substituenten, wie beispielsweise Alkyl mit 1–4 Kohlenstoffatomen, substituiert ist.

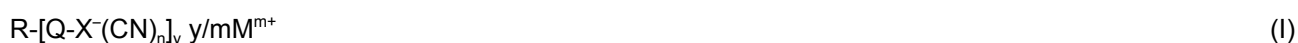
**[0028]** Der Begriff "reaktive Reste" schließt jeden Rest ein, der zur Reaktion mit sich selbst oder anderen Resten befähigt ist. So kann R beispielsweise einen polymerisierbaren Rest, wie einen olefinisch ungesättigten Rest (z. B. Acrylat oder Allyl), einen Epoxidrest, einen Isocyanatrest und dergleichen enthalten, durch die das Amid- oder Methidsalz durch Pfropfung oder Polymerisation (kationischer, anionischer oder radikalischer Mechanismus) mit anderen reaktiven Verbindungen einschließlich anderen Molekülen des gleichen Salzes oder Molekülen einer anderen reaktiven oder polymerisierbaren Verbindung reagieren kann, um ein Homopolymer oder ein Copolymer zu bilden. Ein derartiges Homopolymer- oder Copolymermaterial wäre zur Verwendung in Elektrolyten, insbesondere als Einionenleiter, geeignet. Zu den obigen polymerisierbaren Resten gehören halogenierte oder nichthalogenierte Reste, wobei der halogenierte Rest als Halogen vorzugsweise Fluoratom enthält.

**[0029]** "Ein Heteroatom" bezieht sich auf ein Heteroatom, das eine Kohlenstoffkette unterbricht, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel.

#### Elektrolyte

**[0030]** Ein Elektrolyt ist definiert als ein Salz oder eine Kombination von Salzen in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in einem nichtwässrigen Lösungsmittel. Die Erfindung ist ein Elektrolyt, der ein Salz, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus N-Cyano-substituiertem Amid (z. B. N-Cyano-substituiertes Carboxamid oder N-Cyano-substituiertes Sulfonamid), und ein Matrixmaterial enthält.

**[0031]** Allgemeiner ist die Erfindung ein Elektrolyt, der ein Salz der Formel:



und ein Matrixmaterial enthält; wobei y für 1 oder 2 steht, X für N steht und n für 1 steht, und die Verbindung ein Amid ist.

**[0032]** In den Elektrolytsalzen der Formel (I) steht Q für einen verbindenden Rest, ausgewählt aus  $-SO_2-$  und

-C(O)- und  $M^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m.

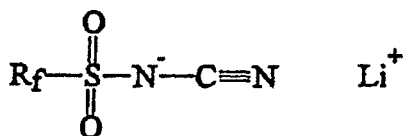
**[0033]** Geeignete Kationen,  $M^{m+}$ , sind u. a. Alkalimetallkationen (z. B.  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Cs^+$ ), Erdalkalimetallkationen (z. B.  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  und  $Ba^{2+}$ ), Kationen der Gruppe IIIA (z. B.  $Al^{3+}$ ), Übergangsmetallkationen (z. B.  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ti^{4+}$  und  $Cu^{2+}$ ), Seltenerdmetallkationen (z. B.  $Ce^{4+}$  und  $La^{3+}$ ), Alkylammoniumkationen (d. h.  $R_4N^+$ , wobei R unabhängig voneinander für Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Wasserstoff steht), Sulfoniumkationen (d. h.  $R_3S^+$ ), Phosphoniumkationen (d. h.  $R_4P^+$ ) und Protonen (d. h.  $H^+$ ). Geeignete Kationen sind auch metallorganische Kationen wie Ferroceniumkation, Cyclopentadienyl(aren) $M^{m+}$ , (Aren) $M(CO)_3m^+$ , (Aren) $_2M^{m+}$ , (Cyclopentadienyl) $_2M(CH_3)^{m+}$  Oniumkationen wie Diaryliodid oder Triarylsulfonium, wobei M für ein Übergangsmetall steht. Für viele Batterieanwendungen ist das Kation vorzugsweise ein Alkalimetallkation; ganz besonders bevorzugt ist das Kation ein Lithiumkation.

**[0034]** Geeignete einwertige oder zweiwertige organische Reste R sind u. a. ein Fluoratom, ein Kohlenwasserstoffrest oder ein fluorierter Kohlenwasserstoffrest. Vorzugsweise enthält R einen einwertigen oder zweiwertigen nichtfluorierten oder fluorierten geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatisch-aliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatomen aufweist, wobei die Kohlenstoffkette der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reste ununterbrochen oder durch ein in der Kette stehendes Heteroatom unterbrochen sein kann und wobei der aliphatische oder cycloaliphatische Rest unsubstituiert oder durch ein Halogenatom substituiert ist; einen Arylrest oder arylaliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder einen reaktiven Rest. Bevorzugt steht R für einen einwertigen Perfluoralkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, ganz besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Wenn zweiwertig, ist der bevorzugte Rest R Perfluorethylen, Perfluorpropylen oder Perfluorbutylen, z. B.  $-(CF_2)_n$ , wobei  $n = 2-4$ .

**[0035]** Geeignete reaktive Reste können diejenigen Reste einschließen, die Doppelbindungen (z. B. Vinyl-, Allyl-, Vinylbenzyl-, Acryloyl- oder Methacryloylreste) enthalten, oder diejenigen Reste, die reaktive heterocyclische Ringstrukturen (z. B. Oxiran (Epoxid-), Oxetan-, Azetidin- oder Aziridinreste) enthalten. Ein geeigneter reaktiver Rest kann auch diejenigen Reste einschließen, die Hydroxyl-, Amino-, Isocyanat- oder Trialkylsilylreste enthalten. Wenn der reaktive Rest Reaktionen zur Herstellung des gewünschten Amids oder Methids stören könnte, kann der reaktive Rest durch Recktant, die eine reversible Bindung damit eingehen, geschützt werden. So kann beispielsweise eine Doppelbindung als Dihalogenderivat geschützt und danach dehalogeniert werden.

**[0036]** Beispiele für geeignete Reste R mit reaktiven Resten sind u. a.  $CH_2=CH-$ ,  $CH_2=CHO-$ ,  $CH_2=CHCH_2-$ ,  $CH_2=CHCH_2O-$ ,  $CH_2=CHC(O)O-$ ,  $CH_2=C(CH_3)-$ ,  $(CH_2=CHCH_2)_2N-$ ,  $(CH_2=CHCH_2)NH-$ ,  $CF_2=CFO-$ ,  $CF_2=CF-$ ,  $CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2-$ ,  $CH_2=CH-C_6H_4-$ ,  $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2O-$ ,  $CH_2=C(CH_3)C(O)OCH_2CH_2NH-$ ,  $CH_2=CH-C_6H_4-O-$ ,  $C-C_2H_3O-CH_2-$  (Glycidyl),  $HOCH_2CH(OH)CH_2O-$  und  $CH\equiv CCH_2O-$ .

**[0037]** Besonders bevorzugte Elektrolyte der Erfindung sind u. a. Amidsalze der Formel:



wobei  $R_f$  für einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

**[0038]** Das Matrixmaterial kann gewählt werden, um die für den Elektrolyten gewünschten speziellen Leitfähigkeits-, Viskositäts-, mechanischen Festigkeits- und Reaktivitätseigenschaften bereitzustellen. Geeignete Matrixmaterialien zur Herstellung von Elektrolytlösungen können flüssig, polymer oder Mischungen von Polymer und Flüssigkeit sein.

**[0039]** In elektrochemischen Zellen, die eine stark reduzierende Elektrode (wie Lithiummetall) und ein flüssiges Matrixmaterial umfassen, liegt im Matrixmaterial vorzugsweise Lösungsmittel vor, wobei das Lösungsmittel vorzugsweise ein nichtwässriges, polares, aprotisches, organisches Lösungsmittel umfaßt. Derartige Lösungsmittel sind im allgemeinen trocken, mit einem Wassergehalt von weniger als etwa 100 ppm, vorzugsweise weniger als etwa 50 ppm. Beispiele für geeignete aprotische Lösungsmittel sind lineare Ether wie Diethylether, Diethylglykoldimethylether und 1,2-Dimethoxyethan; cyclische Ether wie Tetrahydrofuran, 2-Methyltetrahydrofuran, Dioxan, Dioxolan und 4-Methyldioxolan; Ester wie Methylformiat, Ethylformiat, Methylacetat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Propylencarbonat, Ethylencarbonat und Butyrolactone (z. B. gamma-Butyrolactone).

ton); Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril; Nitroverbindungen wie Nitromethan oder Nitrobenzol; Amide wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid und N-Methylpyrrolidinon; Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid; Sulfone wie Dimethylsulfon, Tetramethylensulfon und andere Sulfolane; Oxazolidinone wie N-Methyl-2-oxazolidinon und Mischungen davon.

**[0040]** Beispiele für geeignete feste Matrixmaterialien sind Polymere und Copolymere wie Polyether wie Poly(ethylenoxid), Polyester, Polyacrylate, Polyphosphazene, Polysiloxane, Poly(propylenoxid), Fluorpolymere (z. B. Poly(vinylidenfluorid)) und Poly(acrylnitril) sowie die in Armand et al., US-PS 4,505,997, beschriebenen Polymere und Copolymere und Mischungen davon. Die Polymere können in vernetzter oder unvernetzter Form und/oder weichgemacht verwendet werden. Bei Verwendung in Li-Batterien sind derartige Materialien im allgemeinen trocken, d. h. die haben einen Wassergehalt von weniger als etwa 100 ppm, vorzugsweise weniger als etwa 50 ppm. Mischungen von Matrixmaterialien können eingesetzt werden und sind zuweilen bei der Maßschneiderung der Eigenschaften des Matrixmaterials zur Bereitstellung von optimaler Leistungsfähigkeit bevorzugt. In einer alternativen Ausführungsform kann das Matrixmaterial in dem Fall, wo Elektrolyt im Separator imbibiert ist, auch einen Separator umfassen.

**[0041]** Salze der Erfindung können bei einer Reihe von Anwendungen verwendbar sein, die die Anwesenheit von schwach koordinierenden Anionen erfordern oder daraus Vorteil ziehen. So können die Amidsalze der Erfindung beispielsweise als Leitfähigkeitsadditive, z. B. für Beschichtungsverfahren einschließlich elektrostatischer Spritzbeschichtungsverfahren, wie in United States Serial No. 08/937,519 beschrieben, als kationische Polymerisationsinitiatoren oder Katalysatoren, als Antistatikadditive, als Tenside und als Elektrolyte (z. B. zur Verwendung in elektrochemischen Zellen einschließlich u. a. Batteriezellen, Brennstoffzellen, wiederaufladbaren Batteriezellen, Kondensatoren, Superkondensatoren und elektrochemischen Sensoren) verwendbar sein. Die speziellen Elektrolytsalze, die verwendbar sein können, sowie die spezielle Menge des Salzes in einer Elektrolytzusammensetzung kann von einer Reihe von Faktoren einschließlich der gewünschten Anwendung, in der das Elektrolytsalz verwendet werden wird, abhängen.

**[0042]** Wenn der Rest R ausreichend groß ist, um hydrophob zu sein, können die Elektrolytsalze der Erfindung als Tenside fungieren, da die Anionen effektiv separate hydrophobe und hydrophile Teile haben werden. Derartige Tensidsalze haben Reste R mit 4 oder mehr Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 8 oder mehr Kohlenstoffatomen. Im einzelnen helfen Tensidsalze bei der Benetzung von Komponenten mit dem Elektrolyten ohne nachteilige Beeinflussung der Zellenleistungsfähigkeit.

**[0043]** Die Leitfähigkeiten der Elektrolytsalze der vorliegenden Erfindung in typischen nichtwässrigen, polaren, aprotischen flüssigen Medien (z. B. Propylencarbonat) liegen im allgemeinen im Bereich von 0,1–20 mS/cm (milliSiemens/cm) bei Raumtemperatur, vorzugsweise über 1 mS/cm. Das fakultative Lösungsmittel kann in einer Konzentration im Bereich von etwa 1 bis 95 Gew.-% vorliegen.

#### Batterien und elektrochemische Zellen

**[0044]** Die Erfindung findet sich auch in einer elektrochemischen Zelle, die einen Elektrolyten, der ein oder mehrere Salze der Formel



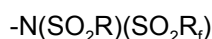
und ein Matrixmaterial enthält, wobei y, R, Q, X, n und  $M^{m+}$  die oben angegebene Bedeutung besitzen, eine Anode und eine Kathode verwendet.

**[0045]** Die oben definierten Amidelektrolytsalze können vorzugsweise in einer Batterieelektrolytzusammensetzung in einer solchen Konzentration eingesetzt werden, daß die Leitfähigkeit der Elektrolytzusammensetzung bei ihrem Maximalwert oder in dessen Nähe liegt, wenngleich auch ein weiterer Bereich anderer Konzentrationen für eine Reihe von Anwendungen verwendbar sein kann. Im allgemeinen kann die Konzentration des Amidelektrolytsalzes in einer Batterieelektrolytzusammensetzung im Bereich von etwa 0,1 M bis etwa 2,0 M liegen und liegt vorzugsweise in einem Bereich von etwa 0,5 bis 1,5 M, besonders bevorzugt etwa 1 M.

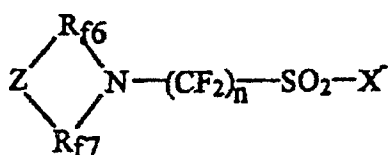
**[0046]** Im einzelnen können bei elektrochemischen Zellenanwendungen besonders brauchbare Salze, R- und  $M^{m+}$ -Komponenten davon gewählt werden, um in einem speziellen Batteriesystem optimal zu sein. Die Salze sind zur Aufrechterhaltung der Ladungsbalance in der Batterie verwendbar. Um den Elektrolyten zu bilden, kann ein erfindungsgemäßes Elektrolytsalz mit einem Matrixmaterial so gemischt werden, daß das Elektrolytsalz zumindest teilweise in dem Matrixmaterial gelöst oder dispergiert wird ("Lösungsmittel" ist in der Klasse

von "Matrixmaterialien"). Brauchbare und bevorzugte Metallkationen und Matrixmaterialien können von der gesamten Konstruktion der Batterie, z. B. der Kathode, der Anode, dem Stromsammelr usw. abhängen.

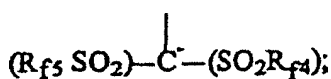
**[0047]** In einigen Fällen kann es nützlich oder wünschenswert sein, andere bekannte Leitsalze zu einer Batterieelektrolytzusammensetzung zu geben, um die Leistungsfähigkeit oder Batteriezeleigenschaften zu maximieren. Derartige zusätzliche Salze sind u. a. Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Alkylammonium- und Gruppe-II-IB-Metallsalze (z. B. Aluminumsalze) von Anionen wie  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{R}_f\text{SO}_3^-$  (wobei  $\text{R}_f$  für einen Perfluoralkylrest mit zwischen 1 und 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise zwischen 4 und 8 Kohlenstoffatomen, steht); ein Bis(perfluoralkylsulfonyl)imid-Anion der Formel  $-\text{N}(\text{SO}_2\text{R}_f)(\text{SO}_2\text{R}_f')$ , wobei  $\text{R}_f$  und  $\text{R}_f'$  unabhängig voneinander für Perfluoralkylreste mit zwischen 1 und 12 Kohlenstoffatomen einschließlich stehen; ein (Arylsulfonyl)perfluoralkylsulfonylimid-Anion der Formel



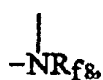
wobei R für Alkyl oder Aryl steht und  $\text{R}_f$  die oben angegebene Bedeutung besitzt; ein Anion mit einer Formel aus der Gruppe bestehend aus  $\text{R}_{f1}\text{R}_{f2}\text{N}-(\text{CF}_2)_n-\text{SO}_2-\text{X}^-$  und



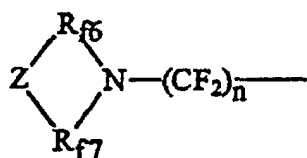
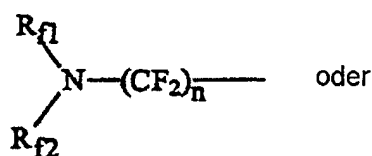
worin  $\text{X}^-$  für  $-\text{O}^-$ ,  $-\text{N}^-\text{SO}_2\text{R}_{f3}$  oder



steht,  
Z für  $-\text{CF}_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,



oder  $-\text{SF}_4^-$ ;  $\text{R}_{f1}$  und  $\text{R}_{f2}$  unabhängig voneinander für  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  oder  $-(\text{CF}_2)_q-\text{SO}_2-\text{X}^-\text{M}^+$  stehen;  $\text{R}_{f3}$ ,  $\text{R}_{f4}$ , und  $\text{R}_{f5}$  unabhängig voneinander für  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$ ,  $-(\text{CF}_2)_q-\text{SO}_2-\text{X}^-\text{M}^+$ ,



stehen,  $\text{R}_{f8}$  für  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{C}_m\text{F}_{2m+1}$  oder  $-(\text{CF}_2)_q-\text{SO}_2-\text{X}^-\text{M}^+$  steht;  $\text{R}_{f6}$  und  $\text{R}_{f7}$  unabhängig voneinander für Perfluoralkylgruppen mit der Formel  $-\text{C}_r\text{F}_{2r}$  stehen; n für 1–4 steht; r für 1–4 steht; m für 1–12 und vorzugsweise 1–8 steht und q für 1–4 steht (derartige Salze werden von Waddell et al. in US 5514493 beschrieben) ein Bis(perfluoralkylsulfonyl)imid-Anion der Formel  $\text{R}_f-\text{SO}_2-\text{C}(\text{R})-\text{SO}_2-\text{R}_f'$ , wobei  $\text{R}_f$  und  $\text{R}_f'$  unabhängig voneinander für Perfluoralkylreste mit zwischen 1 und 12 Kohlenstoffatomen einschließlich stehen und R für H, Br, Cl, I, einen Alkylrest mit zwischen 1 und 20 Kohlenstoffatomen einschließlich, Aryl oder Alkylaryl steht; und ein Tris(perfluoralkylsulfonyl)imid-Anion der Formel  $-\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_f)(\text{SO}_2\text{R}_f')(\text{SO}_2\text{R}_f'')$ , wobei  $\text{R}_f$ ,  $\text{R}_f'$  und  $\text{R}_f''$  unabhängig voneinander für Perfluoralkylreste mit zwischen 1 und 12 Kohlenstoffatomen einschließlich stehen.

**[0048]** Repräsentative Beispiele für geeignete zusätzliche Salze sind  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NNa}$ ,  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_3\text{Al}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NLiSO}_2\text{CF}_3$ ,  $((\text{CF}_3)_2\text{NC}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  und Mischungen davon. Hiervon sind  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$  und  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$  bevorzugt.

**[0049]** Die Zugabe bestimmter dieser Salze zur Elektrolytzusammensetzung kann bevorzugt sein, da gefunden wurde, daß diese Salze die Korrosion verringern und Erhöhungen des Zellwiderstands und zugehörige Verluste der Zellkapazität in Batterien, die bei erhöhten Temperaturen betrieben werden oder erhöhten Temperaturen ausgesetzt sind, verhindern und auch möglicherweise gefährliche durchgehende thermische Hochtemperaturreaktionen bei erhöhten Temperaturen unterdrücken.

**[0050]** Eine bevorzugte erfindungsgemäße chemische Stromquelle betrifft eine Batterie, die mindestens eine Kathode, mindestens eine Anode, einen Separator und flüssigen Elektrolyt, umfassend ein oder mehrere erfindungsgemäße Amidsalze und aprotische Lösungsmittel, enthält.

**[0051]** Die Elektroden (d. h. Anode und Kathode) von beispielsweise einer Lithiumbatterie bestehen im allgemeinen aus einem Metallblech und Teilchen von aktivem Material, die mit einem leitfähigen Verdünnungsmittel, wie in einem Kunststoffmaterialbindemittel eingebundenen Ruß oder Graphit, vermischt sind. Typische Bindemittel sind u. a. Polytetrafluorethylen, Poly(vinylidenfluorid), Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymer (EPDM) und emulgierter Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR), und das Bindemittel kann vernetzt sein. Das Bindemittel kann beispielsweise auch eine feste Kohlenstoffmatrix sein, gebildet aus der thermischen Zersetzung einer organischen Verbindung. Das Metallblech- oder Verbundelektrodenmaterial wird im allgemeinen nach einer Reihe von Verfahren, wie Beschichten, Gießen, Pressen oder Extrusion, auf einen Stromsammel aus expandiertem Metallsieb oder Metallblech (vorzugsweise Aluminium, Kupfer oder Nickel) aufgebracht. In Polymerelektrolytbatterien kann der Polymerlektrolyt als das Bindemittel für das aktive Material dienen.

**[0052]** Beispiele für geeignete Materialien für die Anode (negative Elektrode) sind u. a. Lithiummetall, Lithiummetalllegierungen, Natriummetall, auf Kohlenstoff basierende Materialien wie Graphit, Koks, Kohlefaser, Pech, Übergangsmetalloxide (wie  $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{LiWO}_2$ ) und lithiiertes Zinnoxid. Im Fall von Lithiumionenbatterien kann das Lithium in einem Wirtsmaterial wie Kohlenstoff (d. h. um lithiierten Kohlenstoff zu ergeben) oder mit mit anderen Elementen (wie Silizium, Bor und Stickstoff) legiertem Kohlenstoff, einem leitfähigen Polymer oder einem anorganischen Wirt, der interkalierbar ist (wie  $\text{Li}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), interkaliert sein. Das die Anode umfassende Material kann auf einem Blechträger (z. B. Nickel und Kupfer) geträgert oder in expandiertes Metallsieb gepreßt und mit verschiedenen anderen Metallen legiert sein.

**[0053]** Beispiele für geeignete Materialien für die Kathode (positive Elektrode) sind u. a. Graphit, amorpher Kohlenstoff,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , Co-dotiertes  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiV}_3\text{O}_5$ ,  $\text{Ba}_2\text{SmNiO}_5$ ,  $\text{SmMnO}_3$ ,  $\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{EuFeO}_3$ ,  $\text{EuFe}_5\text{O}_{12}$ , chromdotierter Manganspinell,  $\text{EuMnO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  und  $\text{LaMnO}_3$  (einschließlich der geladenen und entladenen Formen dieser Materialien) und leitfähige Polymere wie Polypyrrol, Polysulfide und Polyvinylferrocen. In Primärbatterien kann die Kathode fluorierter Kohlenstoff (z. B.  $(\text{CF}_x)_n$ ),  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , Schwefel, Polysulfid und eine  $\text{O}_2$ - oder  $\text{SO}_2$ -Elektrode sein.

**[0054]** Lithiumbatterien und Superkondensatoren enthalten in der Regel einen Separator, um einen Kurzschluß zwischen der Kathode und der Anode zu verhindern. Der Separator besteht in der Regel aus einer ein- oder mehrlagigen Folie aus mikroporösem Polymer (in der Regel Polyolefin, z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Kombinationen davon) mit einer vorbestimmten Länge und Breite und mit einer Dicke von weniger als 10 mil (0,025 cm). Siehe beispielsweise die US-Patentschriften 3,351,495 (Larsen et al.), 4,539,256 (Shipman et al.), 4,731,304 (Lundquist et al.) und 5,565,281 (Yu et al.). Die Porengröße in diesen mikroporösen Membranen, in der Regel mit einem Durchmesser von etwa 5 Micron, ist ausreichend groß, um den Transport von Ionen zu erlauben, aber ausreichend klein, um einen Kontakt zwischen Kathode und Anode, entweder direkt oder durch Teilchenpenetration oder Dendriten, die sich auf den Elektroden bilden können, zu verhindern.

**[0055]** Die Erfindung umfaßt Primär- und Sekundärbatterien. In Primärbatterien könnte die Kathode fluorierter Kohlenstoff  $(\text{CF}_x)_n$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  sein.

#### Verbindungen

**[0056]** Die Erfindung umfaßt neue Amidsalze der Formel



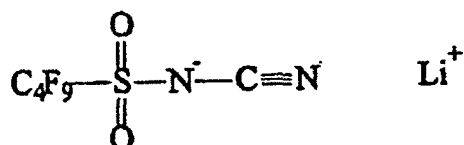
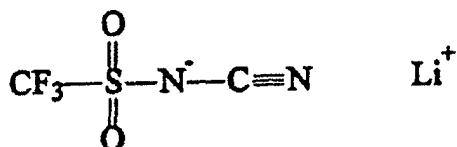
**[0057]** In dieser Formel steht y für 1 oder 2 und Q für einen verbindenden Rest, ausgewählt aus  $-\text{SO}_2-$  und  $-\text{C}(\text{O})-$ . R hat die oben angegebene Bedeutung. Schließlich steht  $\text{M}^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m.

**[0058]** Geeignete Kationen  $\text{M}^{m+}$  sind u. a. Alkalimetallkationen (z. B.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Cs}^+$ ), Erdalkalimetallka-



tionen (z. B.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ), Gruppe IIIA-Kationen (z. B.  $\text{Al}^{3+}$ ), Übergangsmetallkationen (z. B.  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  und  $\text{Cu}^{2+}$ ), Seltenerdmetallkationen (z. B.  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{La}^{3+}$ ), Alkylammoniumkationen (d. h.  $\text{R}_4\text{N}^+$ , wobei R unabhängig voneinander für Alkyl, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, oder Wasserstoff steht), Sulfoniumkationen (d. h.  $\text{R}_3\text{S}^+$ ), Phosphoniumkationen (d. h.  $\text{R}_4\text{P}^+$ ) und Protonen (d. h.  $\text{H}^+$ ). Geeignete Kationen sind auch u. a. metallorganische Kationen wie Ferroceniumkationen, Cyclopentadienyl(aren) $\text{M}^{m+}$ ,  $(\text{Aren})\text{M}(\text{CO})_3^{m+}$  ( $\text{Aren})_2\text{M}^{m+}$ ,  $(\text{Cyclopentadienyl})_2\text{M}(\text{CH}_3)^{m+}$ , Oniumkationen wie Diaryliodid und Triarylsulfonium, wobei M für ein Übergangsmetall steht. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Kation um ein Alkalimetallkation. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Kation um ein Lithiumkation.

[0059] Speziell bevorzugte Amidverbindungen sind u. a.:



[0060] Die Amidsalze, wie oben angegeben, können reaktive Gruppen enthalten, die die Dimerisation, Trimerisation, Oligomerisation, Pfropfung oder Polymerisation derartiger reaktiver Amidsalze erlauben. Diese Verbindungen können nach bekannten Polymerisations- oder Pfropfreaktionsmethoden umgesetzt werden, um feste, polymerisierte oder copolymerisierte Materialien mit anhängigen Amidsalzgruppen zu erzeugen.

[0061] Außerdem sind bestimmte Amidsalze bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung, die polymerisierbare Reste enthalten. Hierzu gehören Amidsalze der Formel



wobei y für 1 oder 2 steht;

R für einen halogenierten oder nichthalogenierten polymerisierbaren Rest steht und

$\text{M}^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht.

### Synthese

[0062] Im allgemeinen können die oben beschriebenen cyanohaltigen Amide, enthaltend Perfluorsulfonylalkylreste, aus der Umsetzung von Fluoralkylsulfonylfluoriden  $\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$  mit wasserfreiem Cyanamid in Gegenwart einer nichtnukleophilen Base hergestellt werden. Diese Synthesemethode wird in Schema 1 der US-Patentanmeldung Serial No. 08/577,425 zur Herstellung von (Bis) fluoralkylsulfonylimiden beschrieben, wobei das Fluoralkylsulfonamid durch das Cyanamid ersetzt wird. Das intermediäre, ein Kation einer nichtnukleophilen Base enthaltende Amidsalz kann nach an sich bekannten Standardmethoden in das gewünschte Kationensalz (in der Regel Lithium) umgewandelt werden. Es können offensichtliche Variationen dieser Synthesemethode vorgenommen werden, um Amide mit anderen Resten R herzustellen, wie in der US-Patentanmeldung serial number 08/937,519 beschrieben.

### Synthese von Amiden

[0063] Bevorzugte Amide können gemäß der nachstehend gezeigten Verfahrensweise hergestellt werden:  $\text{RQY} + \text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N} + 2\text{B} \rightarrow \text{RQN}^-(\text{C}\equiv\text{N})\text{BH}^+ + \text{BH}^+\text{Y}$  worin Y für eine Abgangsgruppe wie Halogen oder Tosylat steht und B für eine nichtnukleophile Base wie ein tertiäres Amin, z. B. Triethylamin oder Pyridin, steht. Bei der Umsetzung können auch anorganische Basen verwendet werden, wie beispielsweise feste wasserfreie Alkalimetallcarbonate.

[0064] Perfluoralkylsulfonylfluoride können nach verschiedenen Methoden, die in der Chemie bekannt sind und beispielsweise in den US-Patentschriften 3,542,864, 5,318,674, 3,423,299, 3,951,762, 3,623,963, 2,732,398; S. Temple, J. Org. Chem., 33(1), 344 (1968); und D.D. DesMarteau, Inorg. Chem., 32, 5007 (1993) beschrieben werden, hergestellt werden.

**[0065]** Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, soll aber nicht darauf beschränkt sein.

## BEISPIELE

**[0066]** Anmerkung: Alle Elektrolytsalzproben wurden in einer mit Stickstoff oder Argon gefüllten Trockenkammer (Vacuum Atmospheres Inc.) aufbewahrt und gehandhabt, um Kontamination durch Wasser zu vermeiden.

## HERSTELLUNG VON ELEKTROLYTSALZEN



**[0067]** Eine Lösung von 10 g Cyanamid, 120 ml trockenem Triethylamin und 120 ml trockenem Acetonitril (erhältlich von Aldrich Chem. Co., Milwaukee, Wisconsin, als wasserfreies Acetonitril in einer SURE-SEAL™-Flasche) wurde in einen nichtgerührten Bombenreaktor gegeben. Der Reaktor wurde verschlossen, und es wurde ein molarer Überschuß von  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$  (> 35 g, erhältlich von 3 M Company, St. Paul, Minnesota) vorsichtig zugegeben, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht zu schnell anstieg. Der verschlossene Reaktor mit seinem Inhalt wurde dann auf einen Schüttler gestellt, und der Inhalt wurde über Nacht reagieren gelassen.

**[0068]** Am nächsten Tag wurde der Reaktor geöffnet und die erhaltene braune Mischung in einen Kolben überführt und durch Destillation unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde mit etwa 250 ml Methylenchlorid versetzt, wonach die erhaltene Lösung zweimal mit 250-ml-Aliquots von entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Der saure Rückstand wurde dann durch 40 Minuten Rühren in 300 ml Wasser mit 15 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  neutralisiert und solubilisiert, um die wäßrige Lösung des rohen Lithiumsalzes zu bilden.

**[0069]** Dann wurde Wasser aus der Lithiumsalzlösung durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt, und es wurden etwa 100 ml Methyl-t-butylether (MTBE) zugegeben, um den Rückstand zu lösen. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Substanzen wurde das Filtrat einen Tag über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Dann wurde die Lösung filtriert, um das Trockenmittel zu entfernen, und mit Entfärbekohle versetzt, wonach die Lösung 3 Minuten zum Sieden erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Dann wurde die Kohle abfiltriert, was ein blaßgelbes Filtrat ergab. Die Etherlösung wurde mit etwa 200 ml Toluol versetzt, wonach beide Lösungsmittel durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt wurden. Zwei weitere 200-ml-Aliquots Toluol wurden in den Kolben gegeben und abdestilliert, wobei im Kolben ein weißes Pulver zurückblieb. Dieses Pulver wurde im Vakuumofen bei 100°C getrocknet, was 23,9 g  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{CN}$  (56% Ausbeute) ergab, dessen Struktur durch Massenspektrometrie und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\delta = -77,77$  (s) ppm) bestätigt wurde.

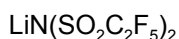


**[0070]** Eine 4,0 g Cyanamid, 75 ml wasserfreies Acetonitril und 50 ml Triethylamin enthaltende Lösung wurde in einem Kolben durch Rühren unter Stickstoffüberlagerung bei einer Temperatur von 0°C hergestellt. Dann wurden 32 g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{F}$  (88% rein, die restlichen 12% sind nichtfunktionelles inertes Material, erhältlich von 3 M Company) zugetropft, wonach die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt wurde.

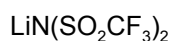
**[0071]** Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt, wonach der Rückstand in Methylenchlorid gelöst wurde und die erhaltene Lösung zweimal mit 250-ml-Aliquots von entionisiertem Wasser gewaschen wurde. Die organische Phase wurde bewahrt, und das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Der saure Rückstand wurde dann durch 2 Stunden Rühren in 150 ml Wasser mit 6 g  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  neutralisiert und solubilisiert, um die wäßrige Lösung des hohen Lithiumsalzes zu bilden.

**[0072]** Dann wurde Wasser durch Destillation unter vermindertem Druck aus der Lithiumsalzlösung entfernt, und es wurde etwa 100 ml MTBE zugegeben, um den Rückstand zu lösen. Nach Abfiltrieren von unlöslichen Substanzen wurde das Filtrat einen Tag über wasserfreiem  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Dann wurde die Lösung filtriert, um das Trockenmittel zu entfernen, wonach Entfärbekohle zugegeben und die Lösung einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann abgekühlt wurde. Dann wurde die Kohle abfiltriert und die Etherlösung mit etwa 200 ml

Toluol versetzt, wonach beide Lösungsmittel durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt wurden, wobei im Kolben ein weißes Pulver zurückblieb. Dieses Pulver wurde im Vakuumofen bei 10000 getrocknet, was 9,7 g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{Li})\text{CN}$  (26% Ausbeute) ergab, dessen Struktur durch Massenspektroskopie und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 376 MHz,  $\delta$  -80,5 (t/t) 3F,  $\delta$  -112,5 (t) 2 F,  $\delta$  -120,8 (m) 2 F,  $\delta$  -125,4 (m) 2 F) bestätigt wurde.



**[0073]** Lithiumbis(perfluorethylsulfonyl)imid wurde wie in Beispiel 3 der US-PS 5,652,072 beschrieben hergestellt. Die Struktur des Produkts wurde durch  $^1\text{H}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt, woraus hervorging, daß die Reinheit des Elektrolytsalzes 99,9 Gew.-% betrug.



**[0074]** Das in den Beispielen verwendete Elektrolytsalz  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  ist im Handel in hoher Reinheit von 3M Company, St. Paul, Minnesota als FLUORAD™ HQ-115 Lithiumtrifluormethansulfonimid-Batterieelektrolyt erhältlich.



**[0075]** Hochreines  $\text{LiPF}_6$ -Elektrolytsalz mit Batteriequalität wurde von Hashimoto Chemical Co., Ltd., über Biesterfeld Inc., einem US-Händler, bezogen.

## PRÜFMETHODEN

### Ionenleitfähigkeit

**[0076]** Leitfähigkeitsmessungen für flüssige Elektrolyte wurden im allgemeinen mit einem 1-molaren (1 M) Elektrolyt aus sorgfältig gereinigten getrockneten Komponenten durchgeführt. Der 1 M Elektrolyt wurde durch Lösen von 10 Millimol Elektrolytsalz in 10 ml einer Mischung von Propylencarbonat (PC)/1,2-Dimethoxyethan (DME) oder Ethylencarbonat (EC)/Dimethylcarbonat (DMC) im Volumenverhältnis 50/50 hergestellt. 10 ml des resultierenden Elektrolyts wurden in einen Glasbehälter mit einer Leitfähigkeitszelle mit  $K = 1,0/\text{cm}$  (Modell Nr. 3403, erhältlich von YSI Inc., Yellow Spring, Ohio) gegeben, wobei alles vor der Verwendung in einer Trockenkammer aufbewahrt wurde. Die Wasserkontamination in dem Elektrolyt wurde durchweg unter 30 ppm gehalten, wie durch Karl-Fischer-Titration bestimmt. Dann wurde die Impedanzantwort in Milli-Siemens pro Quadratzentimeter ( $\text{mS}/\text{cm}$ ) unter Verwendung eines PAR-potentiostatisch/Galvanometers Modell 273 (erhältlich von EG&G Princeton Applied Research, Princeton, New Jersey) mit einem Frequenzantwortanalysator (Modell 1260, erhältlich von Schlumberger, Billerica, Massachusetts) gemessen. Die Impedanzantwort für jede Zelle wurde mit einem Wechselstromsignal von 5–10 mV über eine Frequenzantwort von 100.000 bis 1 Hz unter Verwendung von Electrochemical Software Modell 398 (erhältlich von EG&G Princeton Applied Research) gemessen. Dann wurde aus der Impedanzantwort die Leitfähigkeit berechnet.

### Repassivierungspotential

**[0077]** Das Repassivierungspotential des untersuchten Salzes wurde unter Verwendung eines Cyclovoltammetrietests unter Verwendung von Aluminium als Arbeitselektrode nach der in Bard und Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley und Sons, New York, 1980, S. 350–353, allgemein beschriebenen Technik gemessen. Das Repassivierungspotential ist ein hervorragender Anzeiger des bei Verwendung von Aluminium in einer Elektrode, insbesondere als Stromsammler, zu erwartenden Korrosionsgrads.

**[0078]** Für jede Cyclovoltammetriemessung wurde eine Dreielektronenzelle mit Aluminium als Arbeitselektrode, metallischem Lithium als Referenzelektrode und metallischem Lithium als Hilfselektrode verwendet. Die Aluminiumelektrode bestand aus einem Stab aus Aluminium in einer Reinheit von 99,9%, der in einen Polytetrafluorethylenhülse eingeschoben war, um eine planare Elektrode mit einer Fläche von  $0,07 \text{ cm}^2$  bereitzustellen. Vor der Durchführung jedes Cyclovoltammetrietests wurde die native Metalloxidschicht durch Polieren der Elektrode mit  $3\text{-}\mu\text{m}$ -Aluminiumoxidpapier unter Verwendung von Heptan als Gleitmittel von der Aluminiumelektrode entfernt. Als Referenzelektrode diente ein in eine Luggin-Glaskapillare eingeschobener Lithiumdraht, und als Hilfselektrode wurde eine  $10\text{-cm}^2$ -Platinfahne verwendet.

**[0079]** Nach dem Polieren wurden die drei Elektroden und eine Glaszelle zum Halten des Elektrolyts alle in eine sauerstoff- und feuchtigkeitsfreie Trockenkammer plaziert, wonach die drei Elektroden mit einem Potentiostat verbunden wurden. Jedes zu beurteilende Elektrolytsalz wurde in einer Konzentration von 1 M in einer Mischung aus Ethylencarbonat und Dimethylcarbonat im Volumenverhältnis 1:1 gelöst, um den Testelektrolyt zu bilden (der weniger als 50 ppm Wasser enthielt, wie durch Karl-Fischer-Titration bestimmt), und 10 ml jedes Testelektrolyts wurden in die Glaszelle eingebracht. Es wurde ein Scan mit einer Rate von ungefähr 1 mV/s von 1 V bis mindestens 5 V (gegen die Referenzelektrode) gefahren, wonach das Potential allmählich auf 1 V zurückgefahren wurde, und der Strom wurde als Funktion des Spannungspotentials gemessen. Das Repassivierungspotential war als die Spannung definiert, bei der der gemessene Strom der Hystereseschleife steil auf einen Wert in der Nähe der im ersten Teil des Vorwärtsscans gemessenen Ströme zurückfiel (d. h. der Wendepunkt der Kurve).

#### Redoxstabilität

**[0080]** Das Redoxpotential des Testsalzes wurde mit einem Cyclovoltammetrietest unter Verwendung einer Glaskohlenstoffelektrode gemessen. Das Redoxpotential ist eine hervorragende Anzeige für die elektrochemische Stabilität des Salzes im Elektrolyt – je höher das Potential, desto stabiler das Salz.

**[0081]** Für jede Cyclovoltammetriemessung wurde die gleiche Dreielektrodenzelle und die gleiche Prüfmethode wie bei der gerade beschriebenen Repassivierungspotentialprüfmethode beschrieben verwendet, wobei jedoch die Aluminium-Arbeitslektrode durch einen Glaskohlenstoffstab ersetzt wurde. In Analogie zum Repassivierungspotential war das Redoxpotential definiert als die Spannung, bei der der gemessene Strom der Hystereseschleife steil auf einen Wert in der Nähe der im frühen Teil des Vorwärtsscans gemessenen Ströme zurückfiel (d. h. der Wendepunkt der Kurve). Alle Elektrolytsalzmessungen wurden bei einer Konzentration von 1 M in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat im Volumenverhältnis 50/50 durchgeführt.

#### Chronoamperometrieprüfung

**[0082]** Die Chronoamperometrieprüfung wurde durchgeführt, um (1) die Reststromdichte als Funktion der angelegten Spannung und der Zeit zu messen und (2) die während des Spannungspulses durchgegangene Gesamtladung zu bestimmen. Diese Prüfung wurde wiederum mit dem gleichen Elektrodenzellenaufbau wie bei der Repassivierungsprüfmethode durchgeführt, wobei darauf geachtet wurde, sowohl Wasser als auch Luft aus der Zelle auszuschließen. Außerdem wurde die Aluminiumelektrode wie in dieser Methode beschrieben poliert. Die Messung des Stroms gegen die Spannung wurde bei zwei verschiedenen Spannungspulsen über einen Zeitraum von 1 Stunde gemessen, wobei die angelegte Spannung 4,2 V betrug. Alle Elektrolytsalzmessungen wurden bei einer Konzentration von 1 M in Ethylencarbonat/Dimethylcarbonat im Volumenverhältnis 50/50 durchgeführt.

**[0083]** Für Korrosionsstabilität sollte der Strom nach dem 1-Stunden-Puls auf weniger als 5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  fallen.

#### Beispiele 1–2 und Vergleichsbeispiele C1–C3

**[0084]** Erfindungsgemäße cyanosubstituierte Perfluoralkylsulfonylamid-Elektrolytsalze (Beispiele 1–2) wurden in einer Batterieelektrolytlösung mit Elektrolytsalzen des Standes der Technik (Vergleichsbeispiele C1–C3) hinsichtlich Ionenleitfähigkeit und Aluminiumrepassivierungspotential verglichen. Die Batterieelektrolytlösung bestand aus einer 1 M Lösung des Testelektrolytsalzes in einer trockenen Lösungsmittelmischung aus Propylencarbonat und Dimethoxyethan im Volumenverhältnis 50/50. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Bsp.	Elektrolytsalz	Ionenleitfähigkeit (mS/cm)	Al-Repassivierungspot. (V, gegen Li/Li <sup>+</sup> )
1	CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> N(Li)CN	7,2	< 4,2
2	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>2</sub> N(Li)CN	5,6	> 4,2
C1	LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	12	3,7
C2	LiN(SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	9,5	4,4
C3	LiPF <sub>6</sub>	15	> 5

**[0085]** Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß die cyanosubstituierten Perfluoralkylsulfonylamid-Elektrolytsalze im allgemeinen eine gute Ionenleitfähigkeit im Vergleich zu den Elektrolytsalzen des Standes der Technik zeigen, wobei Trifluormethylsulfonylelektrolytsalze gegenüber Perfluorbutylsulfonylelektrolytsalzen vorzuziehen sind. Mit Ausnahme von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)CN und LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> war das Aluminiumrepassivierungspotential für alle Elektrolytsalze gut, was auf geringe Korrosionsraten für in Lithiumionenbatterien verwendete Aluminiumstromsammler hindeutet.

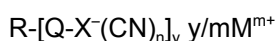
### Beispiel 3

**[0086]** Es wurden Chronoamperometrieexperimente durchgeführt, um die Korrosion gegen eine polierte Aluminiumoberfläche von 1 M Batterieelektrolytlösungen von CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)CN und C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)CN zu messen. Die Spannung wurde bei 4,2 V konstant gehalten, und der resultierende Strom wurde als Funktion der Zeit gemessen. CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)CN produzierte einen großen Strom aufgrund der Korrosion von Aluminium, wohingegen C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)(CN)<sub>2</sub> ein größeres Molekül, viel weniger korrosiv war. Der Korrosionsstrom für C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>2</sub>N(Li)CN war in der Tat nur etwas höher als der für LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, ein im Handel erhältliches Imidbatterieelektrolytsalz, gemessene Korrosionsstrom.

### Patentansprüche

1. Elektrolyt, umfassend:

(a) mindestens ein Salz der Formel:



wobei:

y für 1 oder 2 steht;

X für N steht, n für 1 steht;

R für ein Fluoratom, einen Kohlenwasserstoffrest oder einen fluorierten Kohlenwasserstoffrest steht;

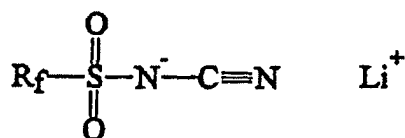
Q für einen verbindenden Rest steht und M<sup>m+</sup> für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht; und

(b) ein Matrixmaterial.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei Q für einen aus -SO<sub>2</sub>- und -C(O)- ausgewählten verbindenden Rest steht.

3. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei R für einen einwertigen oder zweiwertigen, nichtfluorierten oder fluorierten, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatisch-aliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wobei die Kohlenstoffkette der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reste ununterbrochen oder durch ein Heteroatom unterbrochen ist und in welchem der aliphatische oder cycloaliphatische Rest unsubstituiert oder durch ein Halogenatom oder einen reaktiven Rest substituiert ist; einen Arylrest, einen arylaliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, oder einen reaktiven Rest steht.

4. Elektrolyt nach Anspruch 1, wobei das Salz die Formel



aufweist, wobei  $\text{R}_f$  für einen Perfluoralkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

5. Elektrolyt nach Anspruch 4, wobei  $\text{R}_f$  für Perfluormethyl oder Perfluorbutyl steht.

6. Elektrochemische Zelle, umfassend:  
einen Elektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
eine Anode und  
eine Kathode.

7. Elektrochemische Zelle nach Anspruch 6, ferner umfassend ein oder mehrere Leitsalze.

8. Verbindung der Formel



wobei:

y für 1 oder 2 steht;

R für ein Fluoratom oder einen perfluorierten Kohlenwasserstoffrest steht;

Q für einen verbindenden Rest steht

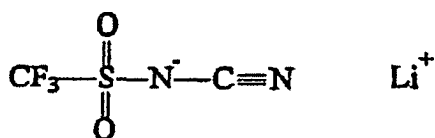
und  $\text{M}^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht.

9. Verbindung nach Anspruch 8, wobei R für einen einwertigen oder zweiwertigen, perfluorierten, geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Rest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen perfluorierten cycloaliphatischen Rest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen perfluorierten, cycloaliphatisch-aliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, wobei die Kohlenstoffkette der aliphatischen oder cycloaliphatischen Reste ununterbrochen oder durch ein Heteroatom unterbrochen ist und in welchem der aliphatische oder cycloaliphatische Rest unsubstituiert oder durch ein Halogenatom oder einen reaktiven Rest substituiert ist; einen perfluorierten Arylrest oder einen perfluorierten arylaliphatischen Rest, in dem der aliphatische Rest 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweist, steht.

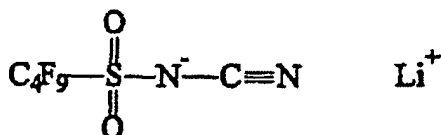
10. Verbindung nach Anspruch 9, wobei das Heteroatom Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel ist.

11. Verbindung nach Anspruch 9, wobei R für einen perfluorierten Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise für einen perfluorierten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht.

12. Verbindung nach Anspruch 8 mit der Formel

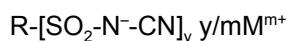


13. Verbindung nach Anspruch 8 mit der Formel



14. Verbindung nach Anspruch 8, wobei Q für  $-\text{SO}_2-$  oder  $-\text{C}(\text{O})-$  steht.

15. Verbindung der Formel



wobei:

y für 1 oder 2 steht;

R für einen halogenierten oder nichthalogenierten, polymerisierbaren Rest steht und

$M^{m+}$  für ein Kation mit einer Wertigkeit von m steht; oder ein entsprechendes Polymer, das sich daraus ergibt.

16. Verbindung nach Anspruch 15, wobei der polymerisierbare Rest halogeniert oder nichthalogeniert ist und aus Vinyl, Allyl, Vinylbenzyl, Acryloyl und Methacryloyl ausgewählt ist.

17. Verbindung nach Anspruch 16, wobei der halogenierte polymerisierbare Rest ein perfluorierter polymerisierbarer Rest ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen