(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 021 271 A1** 2010.01.28

(12) # Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 021 271.7**
(22) Anmeldetag: **29.04.2008**
(43) Offenlegungstag: **28.01.2010**

(51) Int Cl.[8]: ***C09K 3/00*** (2006.01)
H01M 6/16 (2006.01)
H01G 9/038 (2006.01)

(71) Anmelder:
Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt, DE

(72) Erfinder:
Schmidt, Michael, Dr., 64342 Seeheim-Jugenheim, DE; Ignatiev, Nikola, Dr., 47058 Duisburg, DE; Pitner, William-Robert, Dr., 60599 Frankfurt, DE; Eichhorn, Jens, 64354 Reinheim, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Reaktive ionische Flüssigkeiten**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft reaktive ionische Flüssigkeiten, enthaltend organische Kationen mit elektrochemisch reduktionsanfälligen Gruppen bzw. Substituenten sowie Anionen aus Fluoralkylphosphaten, Fluoralkylphosphinaten, Fluoralkylphosphonaten, Acetaten, Triflaten, Imiden, Methiden, Boraten, Phosphaten und/oder Aluminaten, zur Anwendung in elektrochemischen Zellen wie Lithiumionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft reaktive ionische Flüssigkeiten enthaltend organische Kationen mit elektrochemisch reduktionsanfälligen Gruppen bzw. Substituenten sowie Anionen aus Fluoralkylphosphaten, Fluoralkylphosphinaten, Fluoralkylphosphonaten, Acetaten, Triflaten, Methiden, Boraten, Phosphaten und Aluminaten zur Anwendung in elektrochemischen Zellen wie Lithiumionen-Batterien und Doppelschichtkondensatoren.

[0002] Ionische Flüssigkeiten oder flüssige Salze sind ionische Spezies, die aus einem organischen Kation und einem in der Regel anorganischen Anion bestehen. Sie enthalten keine neutralen Moleküle und weisen meistens Schmelzpunkte kleiner 373 K auf.

[0003] Unter „reaktiven ionischen Flüssigkeiten" versteht man ionische Flüssigkeiten, die am organischen Kation elektrochemisch reduktionsanfällige Gruppen bzw. Substituenten wie Cyanogruppen, Estergruppen, Carbonatgruppen oder Seitenketten mit Doppelbindungen aufweisen.

[0004] In den letzten Jahren haben ionische Flüssigkeiten mehr und mehr Interesse erlangt und eine Vielzahl von Review-Artikeln haben einzigartige Eigenschaften von Ionischen Fluiden (Ionische Flüssigkeiten, Ionic Liquids bzw. abgekürzt „ILs") beschreiben und verschiedene Einsatzpotentiale aufgezeigt.

[0005] Insbesondere erscheinen Ionische Flüssigkeiten viel versprechend für den Einsatz in Energiespeichermedien wie Doppelschichtkondensatoren und Batterien mit einem besonderen Fokus auf Elektro- und Hybridfahrzeugen. Herausragende Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten beinhalten:

- Eine praktische nicht vorhandene Flüchtigkeit und damit sehr hohe Flammpunkte
- Ein sehr großer Flüssigkeitsbereich über teilweise mehrere 100 K
- Eine sehr hohe Polarität und damit in der Regel sehr gute Löslichkeit für anorganische und organische Salze

[0006] Während Ionische Flüssigkeiten wie zum Beispiel Ethyl-Methyl-Imidazolium Tetrafluoroborat ($EMIBF_4$) bereits kommerziell in Doppelschichtkondensatoren (Super- oder Ultracaps) eingesetzt werden, gestaltet sich die Verwendung in Batterien insbesondere Lithium-Ionen-Batterien weiterhin schwierig.

[0007] Für Batterieanwendungen wurden folgende ionische Flüssigkeiten beinhaltende, Systeme charakterisiert:

- Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit einen Li-Salz enthaltenden Elektrolyten
- Ionische Flüssigkeiten in Kombination mit einen Li-Salz enthaltenden Elektrolyten plus Additivzusätze

[0008] Hierbei wurden folgende Ionische Flüssigkeiten verwendet:

- Ionische Flüssigkeiten mit $AlCl_4$ als Anion (Generation 0, sehr frühe Arbeiten)
- Ionische Flüssigkeiten mit Imidazolium basierten Kationen und (per)fluorierten anorganischen oder organischen Anionen (Generation 1)
- Ionische Flüssigkeiten mit „Nicht-Imidazolium" basierten Kationen und (per)fluorierten anorganischen oder organischen Anionen (Generation 2)

[0009] AlCl4-basierte Ionische Flüssigkeiten sind extrem hydrolyseempfindlich und reagieren mit Wasser unter Freisetzung von Salzsäure HCl. Die Entwicklung für Batteriesysteme wurde aufgrund dessen eingestellt. Imidazolium basierte ILs zeigen eine unzureichende reduktive Stabilität und werden daher für die kommerzielle Anwendung in Hochenergiebatterien als nicht viel versprechend angesehen. Ionische Flüssigkeiten mit anorganischen Anionen, insbesondere mit BF4-verursachen, insbesondere in den ersten Lade-/Entladezyklen, einen deutlichen Kapazitätsabfall. Die zurzeit am besten für Li-Ionen Batterien geeigneten Ionischen Flüssigkeiten verwenden N,N Di-Alkyl-pyrrollidinium in Kombination mit Bis(trifluormethyl)imiden (siehe z. B. JP 2006-260952).

[0010] Allerdings verursachen selbst diese Ionischen Flüssigkeiten noch immer einen signifikanten Rückgang der Leistungsdichten von Lithium-Ionen Batterien.

[0011] Grund hierfür ist insbesondere die hohe Viskosität elektrochemisch stabiler Ionischer Flüssigkeiten. Dies führt zu einer deutlich geringeren Lithium-Ionen-Leitfähigkeit des IL basierten Elektrolyten im Vergleich zu Standard Elektrolytsystemen ohne Ionische Flüssigkeiten (O. Borodin et al., J. of Physical Chemistry B, 2006, 110 (34), p. 16879–16886). Demzufolge zeigen Lithium-Ionen-Batterien mit IL basierten Elektrolyten noch heute eine deutlich geringe Leistungsdichte und Belastbarkeit im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien mit Stan-

dardelektrolyten dementsprechender.

[0012] Gerade letzteres ist für Anwendungen in Elektro- und Hybridfahrzeugen als sehr kritisch anzusehen und verhindert – trotz einem Gewinn an Sicherheit – den Einsatz IL basierter Elektrolyte.

[0013] Lee et al. (Electrochem. Comm. 8 (2006) 460 konnten zeigen, dass die Verwendung von Imidazolium basierten ILs mit Esterliganden am Stickstoff in Batterieelektrolyten zu einer Verbesserung der Lithiumleitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten von Li-Ionen führt.

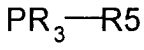
[0014] Allerdings sind diese Imidazolium-basierten Ionischen Fluide elektrochemisch nicht stabil genug.

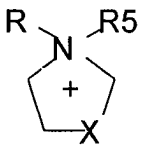
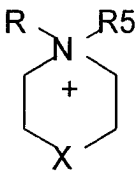
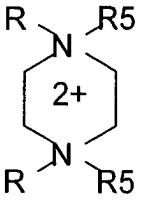
[0015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ionische Flüssigkeiten zu entwickeln, die eine hohe thermische Stabilität, sehr gute Oxidationsstabilität und geringe Korrosivität sowie kostengünstig synthetisierte Anionen aufweisen und die o. g. Nachteile nicht aufweisen.

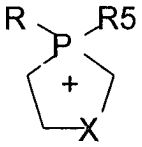
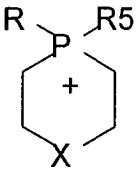
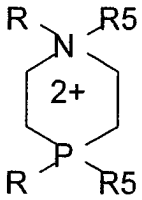
[0016] Die vorliegende Aufgabe wird gelöst durch ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel I

$K^+ A^-$ (I)

worin bedeuten:
K^+ ein Kation, vorzugsweise reduktionsstabil, ausgewählt aus der Gruppe der allgemeinen Formeln II bis IX

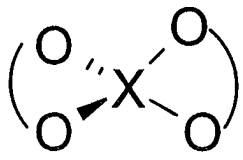
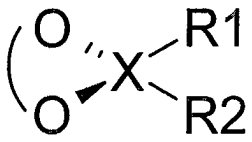



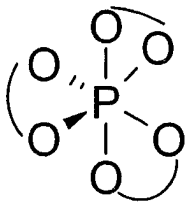
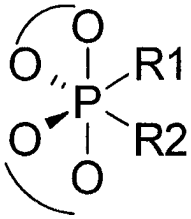
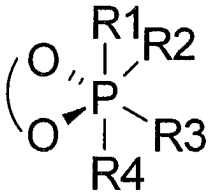




wobei
X CH_2, O, S oder NR'
R' $-(CH_2)_n$-CN, Methyl, Ethyl, Propyl, H
R H, Methyl, Ethyl, Propyl
R5 $-(CH_2)_n$-O-C(O)-R, $-(CH_2)_n$-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-O-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-HC=CH-R oder $-(CH_2)_n$-CN, wobei einzelne der CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sind mit n = 1 bis 8
und
A^- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe
$[F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]^-$
$(C_mF_{2m+1})_2P(O)O^-$
$C_mF_{2m+1}P(O)O_2^{2-}$
$O\text{-}C(O)\text{-}C_mF_{2m+1}$,
$O\text{-}S(O)_2\text{-}C_mF_{2m+1}$
$N(C(O)\text{-}C_mF_{2m+1})_2$
$N(S(O)_2\text{-}C_mF_{2m+1})_2$
$N(C(O)\text{-}C_mF_{2m+1})(S(O)_2\text{-}C_mF_{2m+1})$
$N(C(O)\text{-}C_mF_{2m+1})(C(O)F)$
$N(S(O)_2\text{-}C_mF_{2m+1})(S(O)_2F)$
$N(S(O)_2F)_2$

$C(C(O)\text{-}C_mF_{2m+1})_3$
$C(S(O)_2\text{-}C_mF_{2m+1})_3$

mit y = 1, 2, 3, 4 oder 5 und m = 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 wobei teilweise die CF_2-Gruppen durch O, $S(O)_2$, NR oder CH_2 ersetzt sein können und
wobei



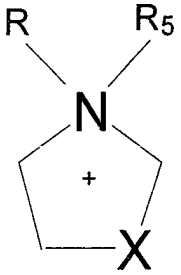
ein 1,2- oder 1,3-Diol, eine 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure oder 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäure
X B oder Al
R_1 bis R_4 Halogen, insbesondere F, und/oder ein fluorierter oder nicht fluorierter Alkoxy- oder Carboxy-Rest ist.

[0017] Gegenüber herkömmlichen ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich die erfindungsgemäßen reaktiven ionischen Flüssigkeiten dadurch aus, dass sie am organischen Kation elektrochemisch reduktionsanfällige Gruppen/Substituenten bzw. Seitenketten aufweisen. Dies sind insbesondere

- Cyanogruppen -CN
- Estergruppen -R-C(O)-OR oder -R-O-C(O)-R
- Carbonatfunktionen -R-O-C(O)-OR
- Doppelbindungen in den Seitenketten -R-CH=CH-R

[0018] Überraschenderweise bilden die erfindungsgemäßen reaktiven ionischen Flüssigkeiten bei Potentialen zwischen ca. 2 V und 0.9 V gegen Li/Li^+ deutlich eher eine passivierende Deckschicht als Ethylencarbonat (0.7 bis 0.8 V gegen Li/Li^+). Diese Deckschicht ist elektronisch passivierend, aber für Lithium-Ionen durchlässig. Ein weiterer Vorteil besteht in der ausgezeichneten Oxidationsstabilität mit > 5 V gegen Li/Li^+. Anders als viele andere zur Zeit eingesetzte teilweise hoch toxische (z. B. Propansulton) Additive sind die erfindungsgemäßen reaktiven ionischen Flüssigkeiten nicht flüchtig und besitzen keinen messbaren Dampfdruck.

[0019] Vorzugsweise handelt es sich bei den Kationen K^+ der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten um Kationen ausgewählt aus der allgemeinen Formel IV



wobei
X CH_2, O, S oder NR'
R' $-(CH_2)_n$-CN, Methyl, Ethyl, Propyl, H
R H, Methyl, Ethyl, Propyl
R_5 $-(CH_2)_n$-O-C(O)-R, $-(CH_2)_n$-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-O-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-HC=CH-R oder $-(CH_2)_n$-CN, wobei einzelne der CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sind mit n = 1 bis 8

[0020] Vorzugsweise handelt es sich bei den Anionen A^- der erfindungsgemäßen ionischen Flüssigkeiten um folgende Anionen: $[F_2P(C_2F_5)_4]^-$, $[F_3P(C_2F_5)_3]^-$, $[F_4P(C_2F_5)_2]^-$, $[F_2P(C_3F_7)_4]^-$, $[F_3P(C_3F_7)_3]^-$, $[F_4P(C_3F_7)_2]^-$, $[F_2P(C_4F_9)_4]^-$, $[F_3P(C_4F_9)_3]^-$, $[F_4P(C_4F_9)_2]^-$, Perfluoroalkylcarboxylat, Perfluoroalkylsulfonat, Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imid, (Perfluoroalkylsulfonyl)(perfluoroalkylcarboxyl)imid, Tris(perfluoroalkylsulfonyl)methid, insbesondere bevorzugt um Trifluoroacetat, Trifluoromethansulfonat (Triflat), Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid und Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid. Außerdem bevorzugt sind spiro-Oxo-Borate und spiro-Oxo-Phosphate, insbesondere bevorzugt sind spiro-Oxo-Borate.

[0021] Ein weiterer Gegenstand ist ein Elektrolyt enthaltend mindestens ein Leitsalz, ein aprotisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, mindestens eine erfindungsgemäße ionische Flüssigkeit der oben genannten Formel I sowie gegebenenfalls weitere Additive.

[0022] In einer bevorzugten Ausführungsform (z. B. bei Verwendung des Elektrolyten in Lithium- oder Lithiumionen-Batterien) ist das Leitsalz ein Lithiumleitsalz wie $LiPF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiF_3P(C_2F_5)_3$, $LiF_3P(C_4F_9)_3$, $LiB(C_2O_4)_2$ oder $LiF_2B(C_2O_4)_2$.

[0023] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform (z. B. bei Verwendung des Elektrolyten in Doppelschicht- oder Superkondensatoren) ist das Leitsalz eine Verbindung aus der Gruppe $N(C_2H_5)_4BF_4$ $N(C_2H_5)_4PF_6$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)$ BF_4, $N(C_2H_5)_3(CH_3)PF_6$, $N(C_2H_5)_4N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)$ $N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_4F_3P(C_2F_5)_3$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)F_3P(C_2F_5)_3$

[0024] Vorzugsweise besteht das aprotische Lösungsmittel des Elektrolyten aus organischen offenkettigen oder zyklischen Carbonaten, Carbonsäureestern, Nitrilen oder einem Gemisch daraus. Nitrile, insbesondere Acetonitril, werden als Lösungsmittel vorzugsweise in Doppelschichtkondensatoren eingesetzt.

[0025] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten der Formel I

- Herstellen von heterozyklischen Kationen K^+ mit Alkyl-, Carboxylat-, Carbonat- oder Cyano-haltigen Seitenketten gemäß Anspruch 1 als Oniumchloride oder -bromide aus den entsprechenden Aminen, Phosphinen, Halogencarboxylaten, Halogencarbonaten, Halogen-Alkylnitrilen oder Alkylhalogeniden nach herkömmlichen nasschemischen Methoden.
- Umsetzung dieser kationischen Oniumchloride oder -bromide mit den entsprechenden anionischen
  – Kalium- und/oder Natrium-Fluoroalkyl-phosphaten oder Kalium und/oder Natrium-Bis(fluoroalkyl)phosphinaten oder Kalium und/oder Natrium-Fluoroalkylphosphonaten oder Fluoroalkylphosphorsäuren oder Bis(fluoroalkyl)phosphinsäuren oder Fluoroalkylphosphonsäuren oder Alkyl- insbesondere Methyl-bis(fluoroalkyl)phosphinaten oder
  – Lithium-Imiden oder -Methiden oder mit Trifluormethansulfonsäure oder Kalium- oder Lithium-Trifluoracetaten oder -triflaten oder Alkyl-Triflaten oder Trimethylsilyl-Triflaten oder Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder Trifluoracetanhydrid oder
  – Lithium- oder Kalium-Boraten, -Phosphaten oder -Aluminaten im wässrigen und/oder alkoholischen Milieu oder organisches Lösungsmittels oder ohne Lösungsmittel.

[0026] Die Herstellung der Kationen sind dem Fachmann bekannt und können nach Verfahren wie sie z. B. in P. Wasserscheid und T. Welton (Eds.) „Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH, 2003, S. 7–40 allgemein oder für Imidazolium-Kationen in N. Gathergood, P. J. Scammells, Aust. J. Chem, 55 (2002), Nr. 9, S. 557–560; E. Alcalde, M. Gisbert, L. Perez-Garcia, Heterocycles, 43 (1996 (,Nr.3, S. 567–580; Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, Chem. Europ. J., 10 (2004), Nr. 19, S. 4886–4893; D. Liu, Ji. Gui, X. Zhu, L. Song, Z. Sun, Synth. Commun., 37 (2007), Nr. 5, S. 759–765; Ya. Peng, F. Yi, G. Song, Yi. Zhang, Monatsh. Chem., 136 (2005), Nr. 10, S. 1751–1755; J. F. Dubreuil, J. P. Bazureau, Tetrahedron Lett., 41 (2000), Nr. 38, S. 7351–7356; S.-K. Fu, Sh.-T. Liu, Synth. Commun., 36 (2006), Nr. 14, S. 2059–2067; M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno, Aust. J. Chem., 57 (2004), Nr. 2, S. 139–144; A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, J. Mater. Chem., 16 (2006), Nr. 15, S. 1475–1482; T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, Chem. Lett., 33 (2004), Nr. 10, S. 1360–1361; D. Zhao, Zh. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, Hel. Chim. Acta.,

88 (2005), Nr. 3, S. 665–675; A. Horvath, Synthesis, 1994, S. 102–106; oder für Pyrrolidinium-Kationen in L. Horner, A. Mentrup, Justus Liebigs Ann. Chem. 646 (1961), S. 49–64; Bates et al., J. Chem. Soc. 1956, S. 388–395, v. Braun Chem. Ber. 70 (1937), S. 983; Z. Dega-Szafran, R. Przybylak, J. Mol. Struct., 436 (1997), Nr. 1, S. 107–122; oder für Piperidinium-Kationen in Walther et al., Chem. Ber., 89 (1956), S 60–65; oder für Morpholinium-Kationen in Gresham et al., J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), S. 3168–3171; D. Le Berre, Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, S. 2404–2407; O. A. Kazantsev, S. A. Kazakov, K. V. Shirshin, S. M. Danov, Russ. J. Org. Chem., 36 (2000), Nr. 3, S. 343–349; oder für Piperazinium-Kationen in Z. Dega-Szafran, M. Jaskolski, I. Kurzyca, P. Barczynski, M. Szafran, J. Mol. Struct, 614 (2002), Nr. 1–3, S. 23–32 beschrieben sind, hergestellt werden.

[0027] Die erfindungsgemäßen Anionen sind oxidationsstabil, wie aus den Tabellen 1.1 bis 1.3 zu entnehmen ist.

Tabelle 1.1:

Elektrochemische Stabilität von reaktiven ionischen Flüssigkeiten mit Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat Anion (FAP-Anion) und Bis(pentafluoroethyl)phosphinat Anion, $(C_2F_5)_2P(O)O^-$, in Vergleich zu ähnlichen ionischen Flüssigkeiten mit Triflat und Tetrafluoroborat Anionen

Reaktive ionische Flüssigkeit	$E_{(Ox),}$ V	$E_{(Red)}$, V	Elektrochem. Fenster
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium FAP	3,9	–2,5	6,4
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium $(C_2F_5)_2P(O)O^-$	3,6	–2,6	6,2
1-Ethyl-3-methyl-imidazolium Triflat	2,8	–2,5	5,3
1-Ethyl-3-methylimidazolium BF_4^-	2,6	–2,6	5,2

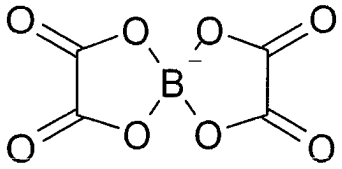
Tabelle 1.2:

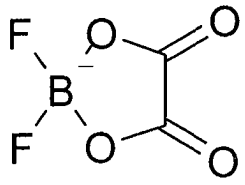
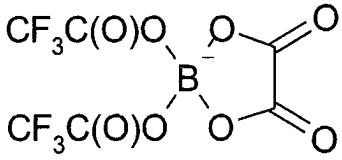
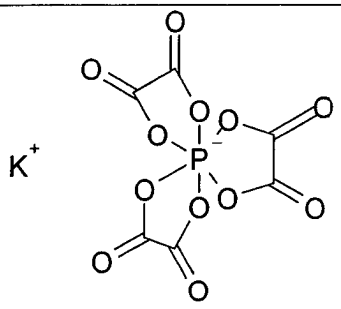
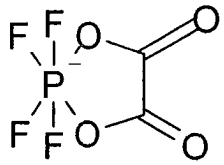
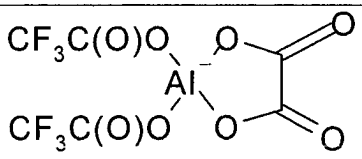
Elektrochemische Stabilität von reaktiven ionischen Flüssigkeiten mit Bis(trifluoromethylsufonyl)imid Anion und Triflat Anion im Vergleich zur ionischen Flüssigkeit mit Tetrafluoroborat Anion

Reaktive ionische Flüssigkeit	$E_{(Ox),}$ V	$E_{(Red)}$, V	Elektrochem. Fenster
1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	–3,5	–3,3	6,8
Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imid		–3,4	6,5
1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid	3,7	–2,6	6,3
1-Ethyl-3-methylimidazolium Triflat	2,8	–2,5	5,3
1-Ethyl-3-methylimidazolium BF_4^-	2,6	–2,6	5,2

Tabelle 1.3:

Elektrochemische Stabilität von ionischen Flüssigkeiten mit Borat-, Phosphat- und Aluminat-Anionen

	$E_{(Ox)}$, vs. Li/Li^+
 Bis Oxalato Borat (BOB)	4,7- 4,8 V

 Di-Fluoro Oxalato Borat (DFOB)	4,8- 5,0 V
 Di-Trifluoracetato Oxalato Borat (D(Ac)OB)	4,8- 5,0 V
 Kalium Tris Oxalato Phosphat (KTOP)	4,7- 4,8 V
 Tetra-Fluor Oxalato Phosphat (TFOP)	4,8- 5,0 V
 Di-(Trifluoracetato) Oxalato Aluminat (D(Ac)OAl)	> 5V

[0028] Die Herstellung der Fluoralkylphosphat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten geschieht durch Umsetzung der entsprechenden kationischen Onium-Chloride oder Onium-Bromide mit den entsprechenden Kalium oder Natrium-Fluoroalkylphosphaten oder Fluoroalkylphosphorsaure (HFAP) im wässrigen Milieu.

[0029] Die Herstellung der Bis(fluoroalkyl)phosphinat-basierten Ionischen Fluide geschieht nach drei verschiedenen Methoden:

- Herstellung dieser Ionischen Fluide mittels Phosphinsäure (siehe Beispiel 5.1)

- Herstellung dieser Ionischen Fluide über die entsprechenden Kaliumsalze (wie Kalium-fluoroalkylphosphinat) (siehe Beispiel 5.2)
- Herstellung dieser Ionischen Fluide über die entsprechenden Alkyl-Bis(fluoroalkyl)phosphinate, vorzugsweise Methyl-Phosphinate (siehe Beispiel 5.3)

[0030] Dabei ist die Herstellung der Bis(fluoroalkyl)phosphinat-basierten Ionischen Flüssigkeiten über die Phosphinsäure und Methyl-Phosphinate bevorzugt.

[0031] Die Herstellung der Imid- und Methid-basierten ionischen Flüssigkeiten geschieht durch Umsetzung der entsprechenden, kationischen Onium-Chloride oder Onium-Bromide mit den entsprechenden Lithiumsalzen im wässrigen Milieu.

[0032] Die Herstellung der Trifluoroacetat- und Triflat-basierten ionischen Flüssigkeiten geschieht nach drei verschiedenen Methoden:

- Herstellung der Triflat-basierten ionischen Fluide mittels Triflic-Säure (siehe Beispiel 5.1)
- Herstellung der ionischen Fluide über die entsprechenden Kalium- oder Lithium-Trifluoroacetate oder -Triflate (siehe Beispiel 5.2)
- Herstellung der ionischen Fluide über die entsprechenden Methyl-Triflate, Trimethylsilyl-Triflate, Triflic-Anhydride oder Trifluoracetanhydride (siehe Beispiel 5.3)

[0033] Dabei ist die Herstellung der Trifluoracetat- und Triflat-basierten ionischen Flüssigkeiten über die Triflic-Säure oder Trifluoressigsäure und/oder Methyl- oder Ethyl-Triflate oder Trifluoroacetate oder Trimethylsilyl-Triflate, Triflic-Anhydride oder Trifluoracet-Anhydride Methode bevorzugt.

[0034] Die Herstellung der Borat-, Phosphat- oder Aluminat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten geschieht durch Umsetzung der entsprechenden, kationischen Onium-Chloride oder Onium-Bromide mit den entsprechenden anionischen Kalium- oder Lithium-Boraten, -Phosphaten oder -Aluminaten im wässrigen oder organischen Milieu.

[0035] Die Umsetzung der erfindungsgemäßen Kationen mit den Anionen zum Endprodukt kann bei Temperaturen von 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 0 bis 50°C und insbesondere bei Raumtemperatur erfolgen.

[0036] Geeignete Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische sind Wasser bzw. VE-Wasser, Alkohole, Dioxan, Acetonitril und Aceton. Als Alkohol wird bevorzugt Methanol und iso-Propanol eingesetzt. Im Fall der Anwendung von Methyl-Phosphinaten braucht man üblicherweise kein Lösungsmittel.

[0037] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektrochemische und/oder elektrooptische Vorrichtung enthaltend mindestens einen Elektrolyten, welcher mindestens eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel I enthält. Vorzugsweise kann die Vorrichtung eine Solarzelle, Lithium- oder Lithiumionenbatterie, ein Doppelschicht- und Superkondensator, eine Licht -emittierende Vorrichtung, ein elektrochemischer Sensor und/oder Biosensor sein.

[0038] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der genannten reaktiven ionischen Flüssigkeiten gemäß der allgemeinen Formel I als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten für elektrochemische oder elektrooptische Zellen.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die erfindungsgemäßen reaktiven ionischen Flüssigkeiten als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten für Batterien, sekundären Lithiumbatterien, Doppelschicht- und Superkondensatoren verwendet.

[0040] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolyten in elektrochemischen und/oder elektrooptischen Vorrichtungen. Vorzugsweise handelt es bei diesen Vorrichtungen um Lithium- oder Lithiumionen-Batterien sowie Doppelschicht- und Superkondensatoren.

[0041] Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen. Sie sind jedoch keinesfalls als limitierend zu betrachten. Alle Verbindungen oder Komponenten, die in den Zubereitungen verwendet werden können, sind entweder bekannt und käuflich erhältlich oder können nach bekannten Methoden synthetisiert werden. Die in den Beispielen angegebenen Temperaturen gelten immer in °C. Es versteht sich weiterhin von selbst, dass sich sowohl in der Beschreibung als auch in den Beispielen die zugegebenen Mengen der Komponenten in den Zusammensetzungen immer zu insgesamt 100% addieren. Gegebene Prozentangaben sind

immer im gegebenen Zusammenhang zu sehen. Sie beziehen sich üblicherweise aber immer auf die Masse der angegebenen Teil- oder Gesamtmenge.

Beispiele

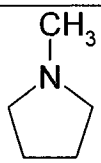
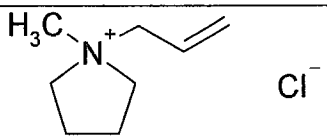
Herstellung der Kationen

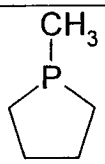
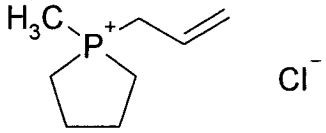
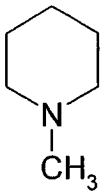
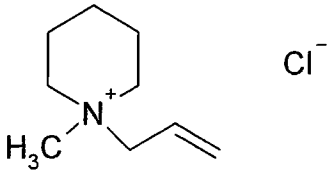
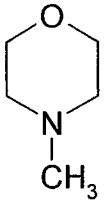
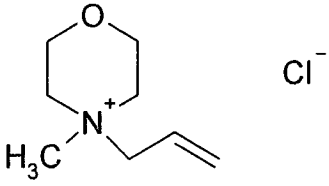
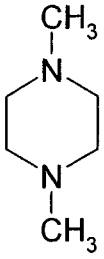
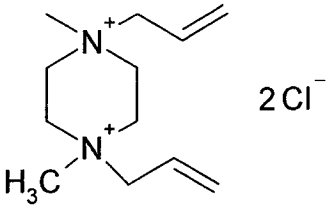
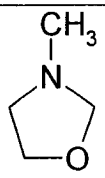
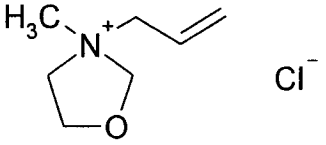
Beispiel 1: Herstellung von heterozyklischen Kationen mit Allyl-Seitenketten

Allgemeine Vorschrift:

[0042] Zu 1 mol des entsprechenden Amins oder Phosphin werden 1,1 mol eines Allylchlorids tropfenweise zugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen 30–35°C gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird danach 3 h bis 48 h bei 40°C bis 50°C (im Falle der Bildung von festen Produkten wird die Reaktionsmischung mit Dichlormethan oder Acetonitril verdünnt) gerührt und das überschüssige Allylchlorid und Lösungsmittel danach im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert. Die Produktausbeute ist nahe zu quantitativ.

Tab. 1

Eingesetztes Amin/Phospin	**Eingesetztes Allylchlorid**	**Produkt**
$N(C_2H_5)_3$	$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$
$N(CH_3)(C_2H_5)_2$	$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]Cl$
$P(C_4H_9)_3$	$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$
	$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH_2$	

	Cl-CH_2 -CH=CH_2	
	Cl-CH_2 -CH=CH_2	
	Cl-CH_2 -CH=CH_2	
	Cl-CH_2 -CH=CH_2	
	Cl-CH_2 -CH=CH_2	

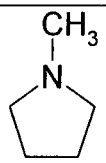
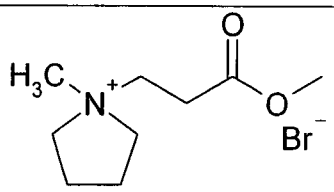
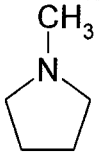
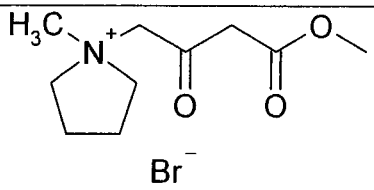
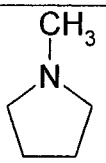
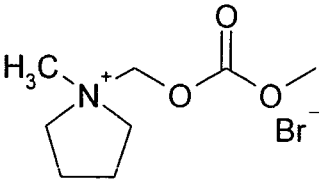
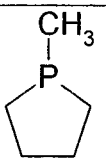
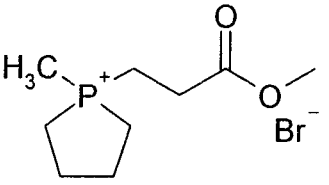
Beispiel 2: Herstellung von heterozyklischen Kationen mit Carboxylat-Seitenketten bzw. Carbonat-Seitenketten

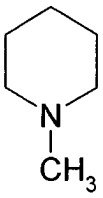
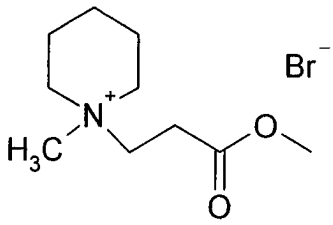
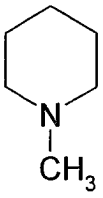
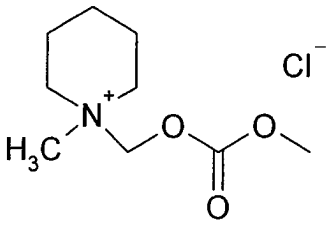
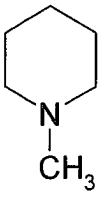
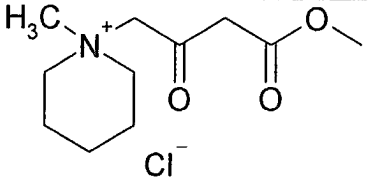
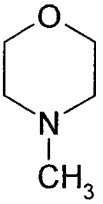
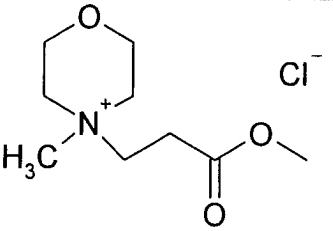
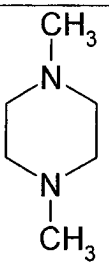
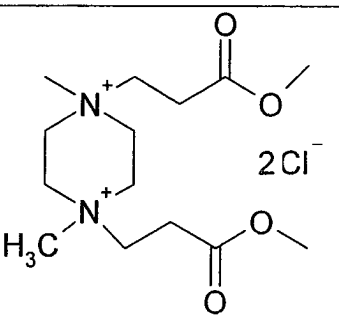
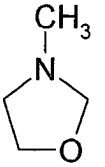
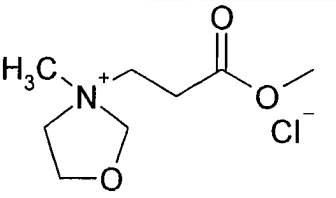
Allgemeine Vorschrift:

[0043] In einem 2 L Mehrhalsrundkolben mit KPG-Rührer werden 1 Mol des entsprechenden Amins oder Phosphins in 300 ml Acetonitril vorgelegt und auf 80°C gebracht. Anschließend werden 1,1 Mol des entsprechenden Halogencarboxylats bzw., -carbonats (vorzugsweise Bromcarboxylat bzw. -Carbonat) langsam innerhalb von 1,5 h hinzugetropft.

[0044] Danach wurde die Reaktionsgemisch weiterhin für 0.5 bis 48 Stunden bei dieser Temperatur reagieren lassen und in 1 L Ethylacetat eingerührt, wobei das Produkt als weißer Feststoff ausfällt. Das Produkt wird abgesaugt, mit Ethylacetat nachgewaschen und getrocknet (Rotationsverdampfer bei ca. 30°C Wasserbad). Die Ausbeute beträgt zwischen 90 und 95%

Tab. 2

Eingesetztes Amin/Phospin	**Chlor (Brom) -Alkyl-Carboxylat**	**Produkt**
$N(C_2H_5)_3$	$Br\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]\ Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]\ Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]\ Br$
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]\ Br$
$P(C_4H_9)_3$	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]\ Br$
	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	
	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	
	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	
	$Br\ \text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3$	

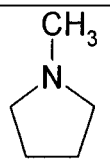
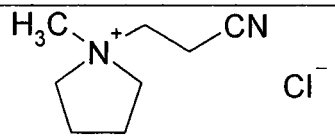
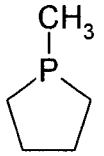
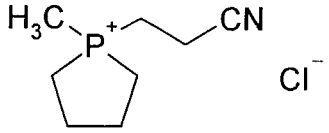
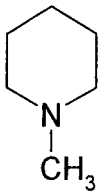
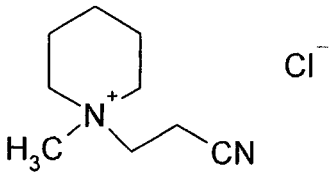
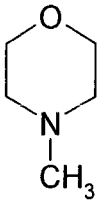
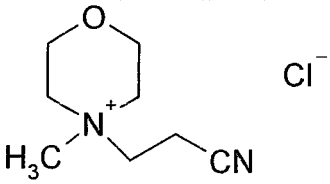
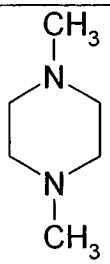
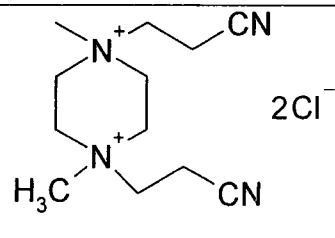
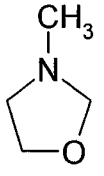
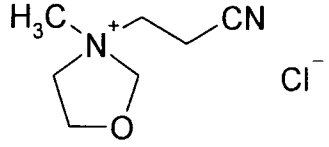
	Br -CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3	
	Cl-CH_2-O-C(O)-O-CH_3	
	Cl-CH_2-C(O)-CH_2-C(O)-O-CH_3	
	Cl-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3	
	Cl-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3	
	Cl-CH_2-CH_2-C(O)-O-CH_3	

Beispiel 3: Herstellung von heterozyklischen Kationen mit Cyano-haltigen Seitenketten

Allgemeine Vorschrift:

[0045] Zu 1 mol des entsprechenden Amins oder Phosphin werden 1,1 mol eines Chlor-Alkyl-Nitrits (bzw. Brom- oder Iod-Alkyl-Nitrils) tropfenweise zugegeben. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen 30–50° gehalten wird. Die Reaktionsmischung wird danach 3 h bis 48 h bei 50°C bis 80°C (im Falle der Bildung von festen Produkten wird die Reaktionsmischung mit Acetonitril verdünnt) gerührt und das überschüssige Chlor-Alkyl-Nitril und Lösungsmittel danach im Vakuum ($2 \cdot 10^{-3}$ mbar) abdestilliert. Die Produktausbeute ist nahe zu quantitativ.

Tab. 3

Eingesetztes Amin/Phospin	Chlor-Alkyl-Nitril	Produkt
$N(C_2H_5)_3$	Cl-CH_2-CH_2-CN	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl
$N(CH_3)_2(C_2H_5)$	Cl-CH_2-CH_2-CN	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl
$P(C_4H_9)_3$	Cl-CH_2-CH_2-CN	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl
	Cl-CH_2-CH_2-CN	
	Cl-CH_2-CH_2-CN	
	Cl-CH_2-CH_2-CN	
	Cl-CH_2-CH_2-CN	
	Cl-CH_2-CH_2-CN	
	Cl-CH_2-CH_2-CN	

Herstellung der Fluoralkylphosphat- und Fluoralkylphosphinat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten

Beispiel 4: Herstellung der Fluoroalkylphosphat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten

Allgemeine Vorschrift

[0046] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids oder Onium-Bro-

mids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in 200 ml VE-Wasser gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol des entsprechenden Kalium(oder Natrium)-Fluoroalkylphosphat versetzt. Es bilden sich unmittelbar 2 Phasen.

[0047] Diese zwei Phasen werden noch für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Die organische Phase wird danach abgetrennt und dann noch 5 mal mit je 100 ml VE-Wasser Chlorid frei gewaschen (Nachweis: 1 molare Silbernitratlösung) und im Vakuum bei 80°C–90°C getrocknet.

Beispiel 5.1: Herstellung der Bis(fluoroalkyl)phosphinat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten mittels Phosphinsäure

Allgemeine Vorschrift

[0048] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in 200 ml VE-Wasser gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol des entsprechenden Bis(fluoroalkyl)phosphinsäure versetzt.

[0049] Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und Wasser zusammen mit entstehender Salzsäure abdestilliert. Um vollständige Abtrennung von Salzsäure zu erreichen, kann man die mehrmalige azeotropische Destillation mit Dioxan und Wasser benutzen (bis zum negativen Test mit Silbernitratlösung). Nach der Trocknung im Vakuum bei 80°C–90°C erhält man die Bis(fluoroalkyl)phosphinate in nahe zu quantitativer Ausbeute.

Beispiel 5.2: Herstellung der Bis(fluoroalkyl)phosphinat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten über die entsprechenden Kaliumsalze

Allgemeine Vorschrift

[0050] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in iso-Propanol (oder Methanol, oder Acetonitril) gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol des entsprechenden Kalium-Fluoroalkylphosphinat versetzt.

[0051] Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und entstehender KCl abfiltriert. Nach der Entfernung von iso-Propanol (oder Methanol, oder Acetonitril) im Vakuum mit Hilfe von Rotationsverdampfer erhält man die Bis(fluoroalkyl)phosphinate in nahe zu quantitativer Ausbeute.

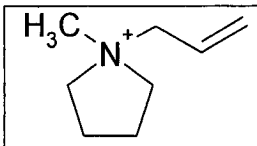
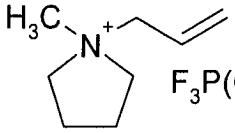
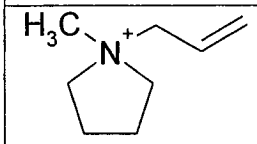
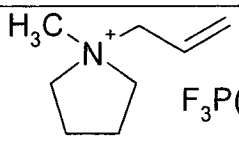
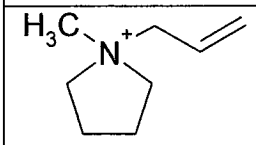
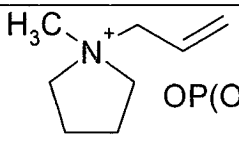
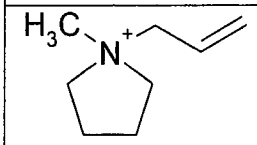
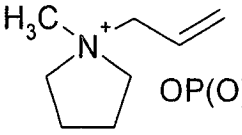
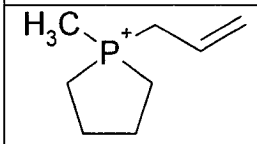
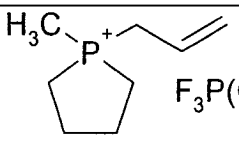
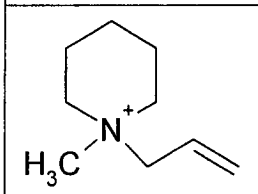
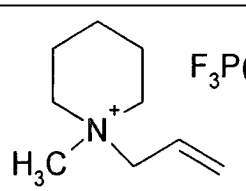
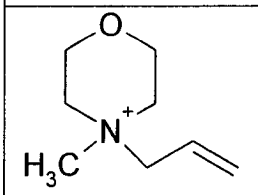
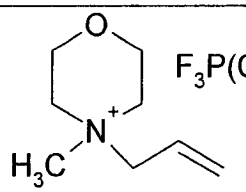
Beispiel 5.3: Herstellung der Bis(fluoroalkyl)phosphinat-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten über die entsprechenden Methylphosphinate

[0052] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (oder Bromids) (aus den vorher beschriebenen Beispielen) mit 1 bis 1,1 Mol des entsprechenden Methyl-bis(fluoroalkyl)phosphinat versetzt.

[0053] Die Reaktionsmischung wird für 1 bis 20 h bei Raumtemperatur oder bei Heizung bis 100°C nachgerührt und entstehender CH_3Cl (oder CH_3Br) und Überschuss von Methyl Bis(fluoroalkyl)phosphinat im Vakuum entfernt. Bis(fluoroalkyl)phosphinate bilden sich in nahe zu quantitativer Ausbeute.

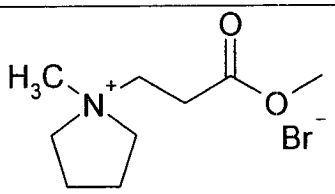
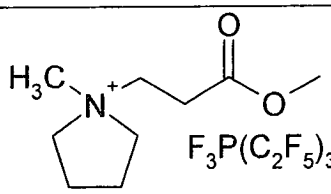
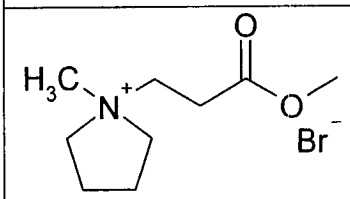
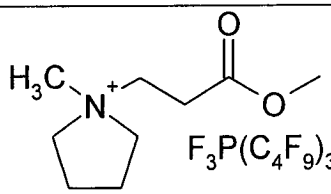
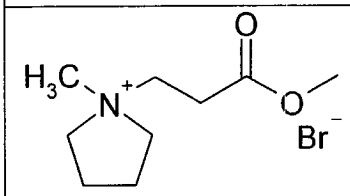
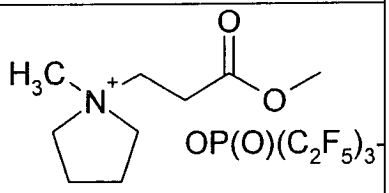
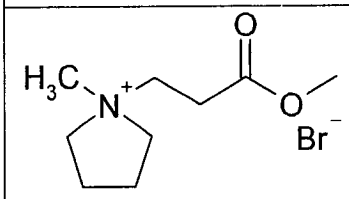
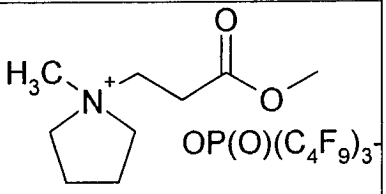
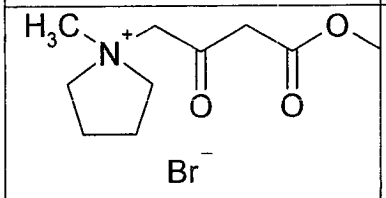
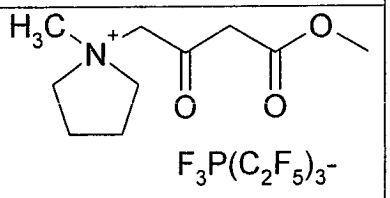
Tab. 4

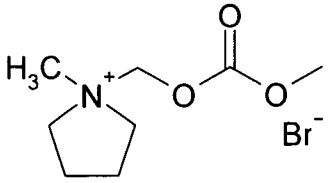
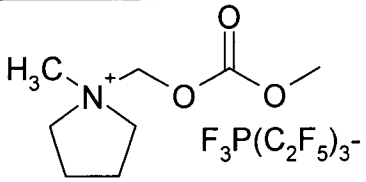
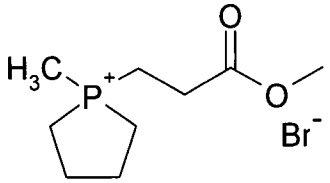
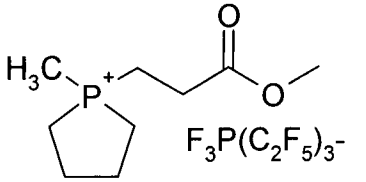
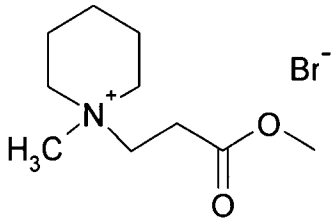
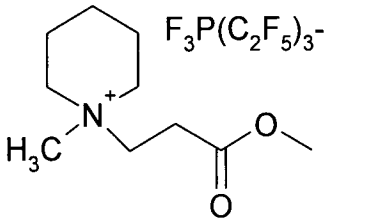
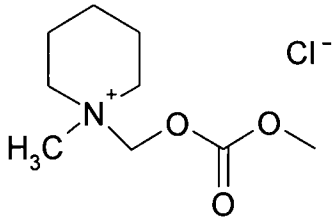
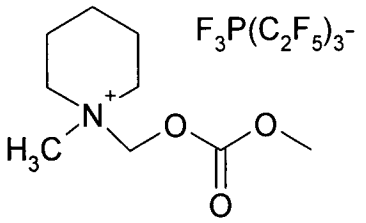
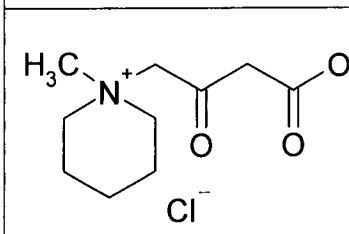
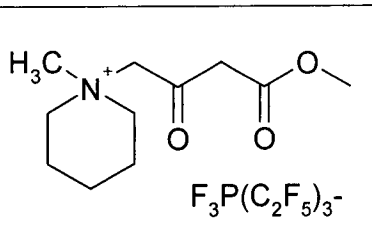
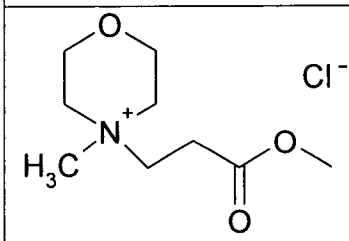
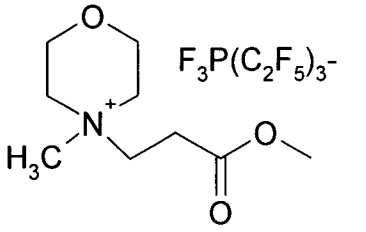
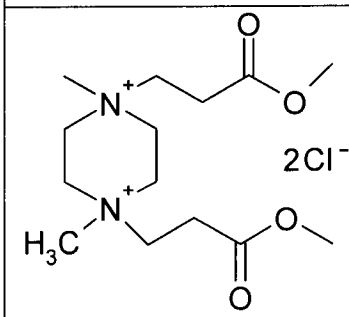
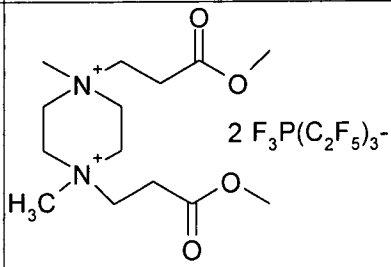
Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Kaliumsalz oder Phospinsaure oder Methylphosphinate**	**Ionische Flüssigkeit**
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $F_3P(C_4F_9)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $F_3P(C_4F_9)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $OP(O)(C_2F_5)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$

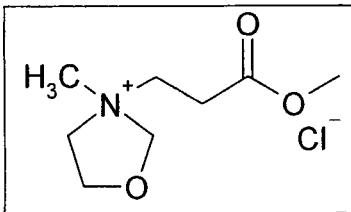
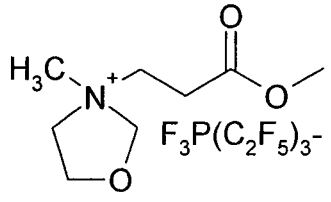
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_4F_9)_3$	
	K $OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	
	K $OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	

Tab. 5

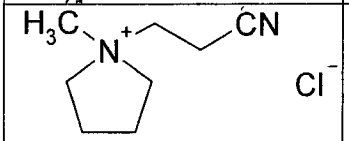
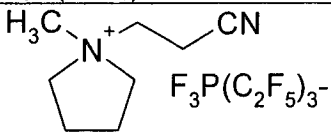
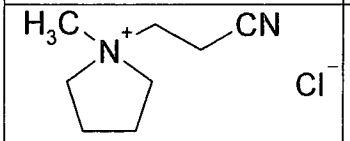
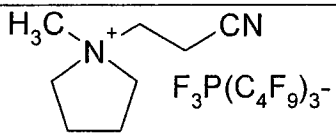
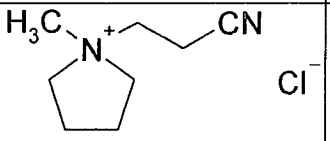
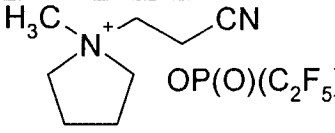
Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Kaliumsalz oder Methylphosphinate**	**Ionisches Fluid**
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $F_3P(C_4F_9)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $F_3P(C_4F_9)_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $OP(O)(C_2F_5)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $OP(O)(C_2F_5)_2$

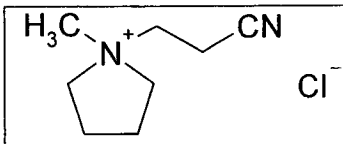
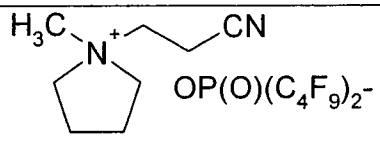
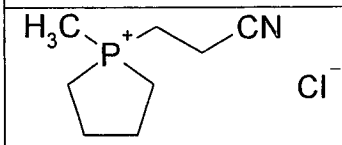
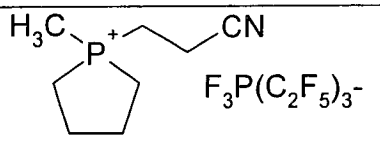
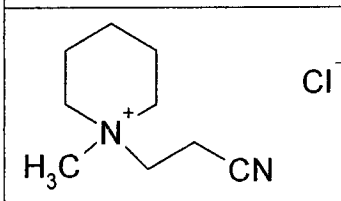
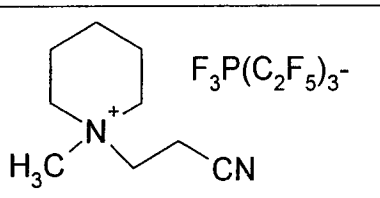
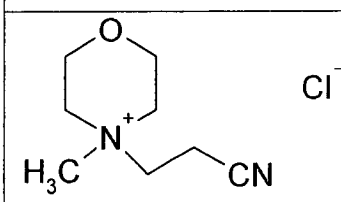
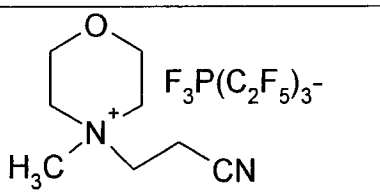
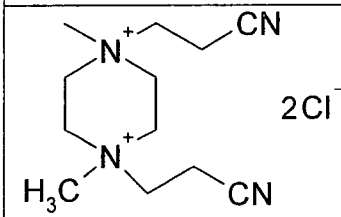
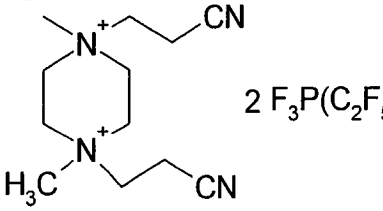
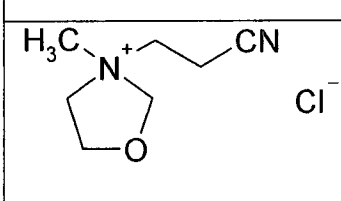
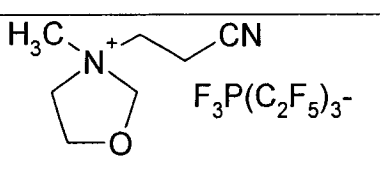
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $OP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_4F_9)_3$	
	K $OP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	
	K $OP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	

	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	

	K $F_3P(C_2F_5)_3$	

Tab. 6

Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Kaliumsalz oder Phospinsaure oder Methylphosphinate**	**Ionisches Fluid**
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $F_3P(C_4F_9)_3$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $F_3P(C_4F_9)_3$
$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $OP(O)(C_2F_5)_2$
$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $OP(O)(C_4F_9)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $F_3P(C_2F_5)_3$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $F_3P(C_2F_5)_3$
	K $F_3P(C_2F_5)_3$	
	K $F_3P(C_4F_9)_3$	
	K $OP(O)(C_2F_5)_2$ $HOP(O)(C_2F_5)_2$ $CH_3OP(O)(C_2F_5)_2$	

	$K\ OP(O)(C_4F_9)_2$ $HOP(O)(C_4F_9)_2$ $CH_3OP(O)(C_4F_9)_2$	
	$K\ F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K\ F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K\ F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K\ F_3P(C_2F_5)_3$	
	$K\ F_3P(C_2F_5)_3$	

Herstellung der Acetat-, Triflat, Imid- und Methid-basierten reaktiven ionischen Flüssigkeiten

Beispiel 5: Herstellung der Imid- und Methid-basierten Ionischen Flüssigkeiten

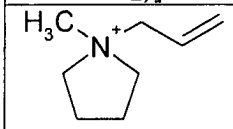
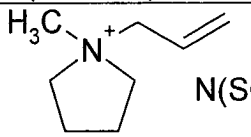
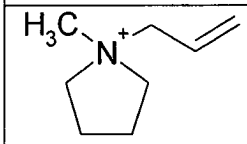
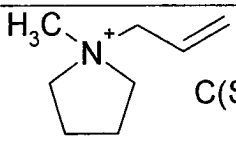
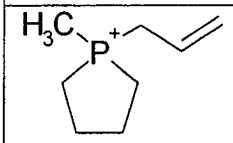
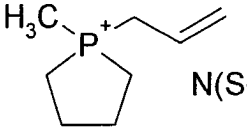
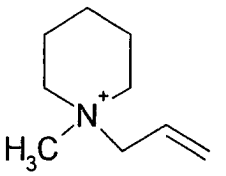
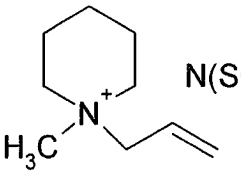
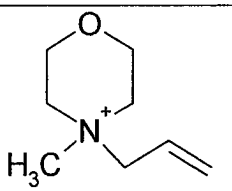
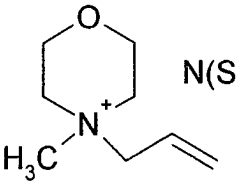
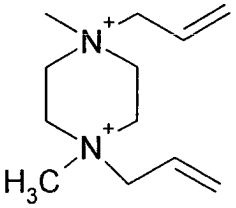
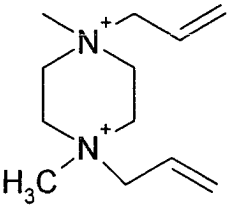
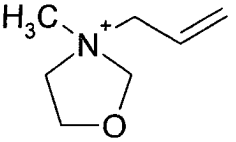
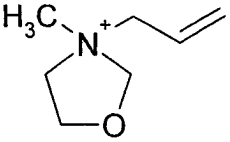
Allgemeine Vorschrift

[0054] In einem 1 Liter-Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids oder Onium-Bromids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in 200–500 ml VE-Wasser gelöst oder teilweise suspendiert und anschließend langsam mit 1 Mol des entsprechenden Lithiumsalzes oder Kaliumsalzes oder mit 1 Mol Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (N-H Säure) oder Tris(trifluoromethylsulfonyl)methid (C-H Säure) versetzt. Es bilden sich unmittelbar 2 Phasen.

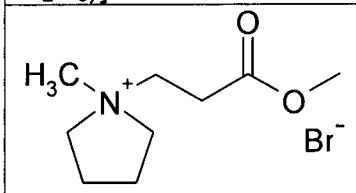
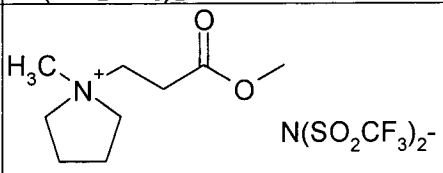
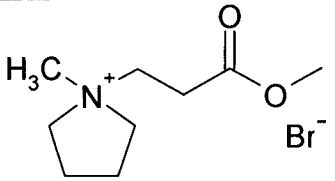
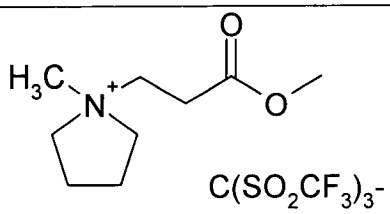
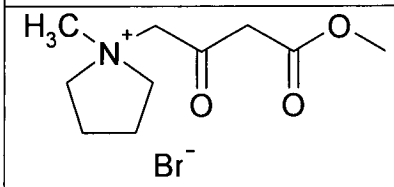
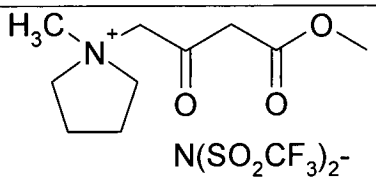
[0055] Diese zwei Phasen werden noch für 1 bis 10 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach wird die Emulsion 3 mal mit je 50 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird dann noch 5 mal mit je 100 ml VE-Wasser Chlorid frei gewaschen (Nachweis: 1 molare Silbernitratlösung).

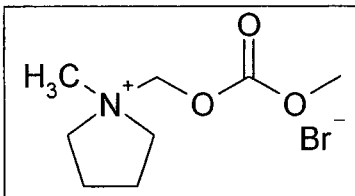
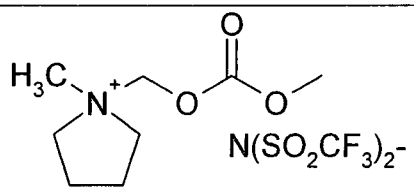
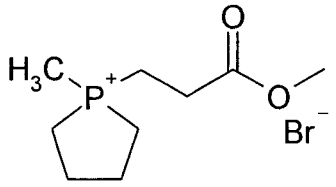
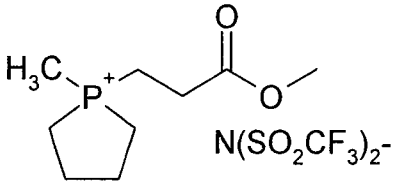
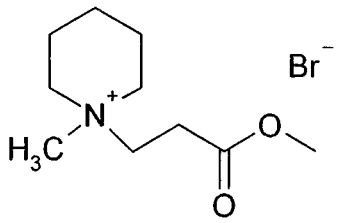
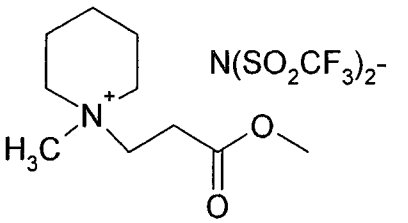
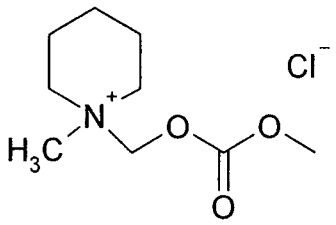
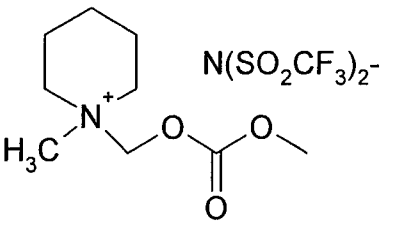
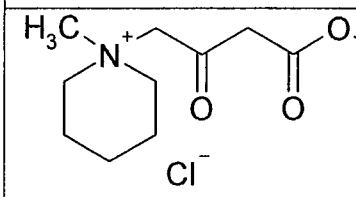
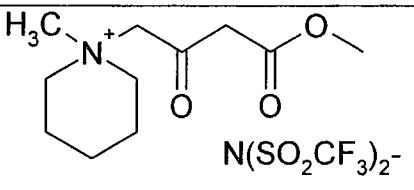
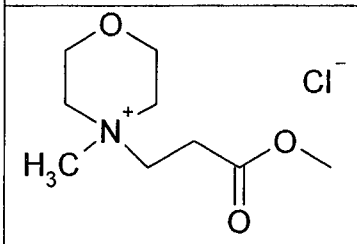
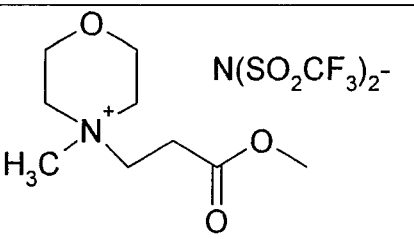
[0056] Die organische Lösung wird noch mit 10 g Al_2O_3 und 1,4 g Aktivkohle versetzt und nach ca. 1 h wieder filtriert und am Rotationsverdampfer bei einem Wasserbad von ca. 80°C eingeengt.

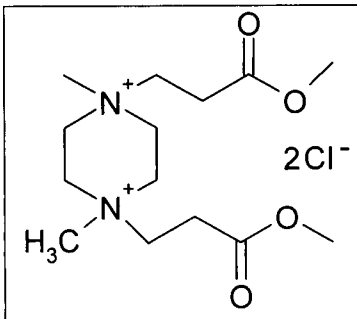
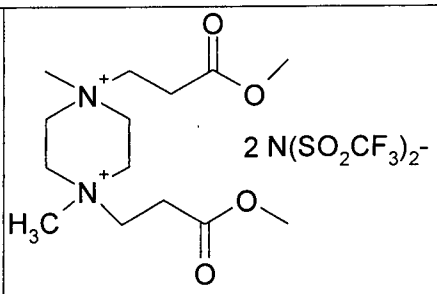
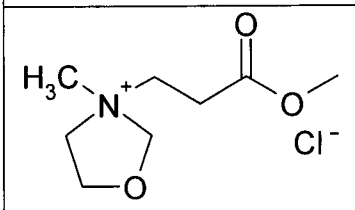
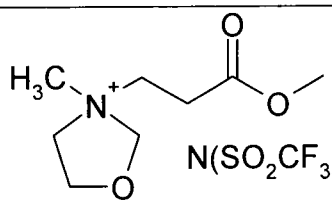
Tab. 7

Eingesetztes Oniumsalz	Eingesetztes Lithiumsalz oder Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid oder Tris(trifluoromethylsulfonyl)-methid	Ionische Flüssigkeit
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$	$Li\ C(SO_2CF_3)_3$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH{=}CH_2)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
 Cl^-	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li\ C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	 $C(SO_2CF_3)_3^-$
 Cl^-	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$
 $2\ Cl^-$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $2\ N(SO_2CF_3)_2^-$
 Cl^-	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	 $N(SO_2CF_3)_2^-$

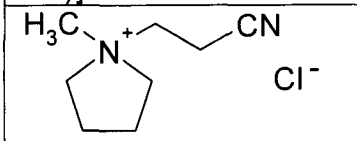
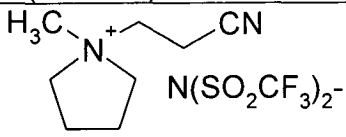
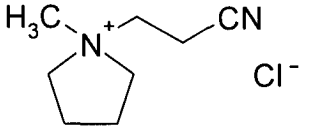
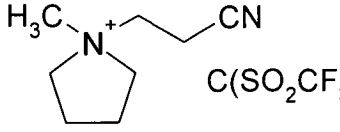
Tab. 8

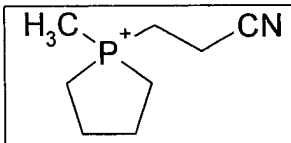
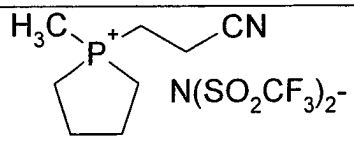
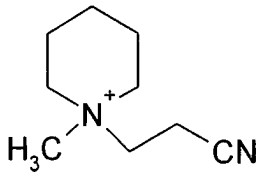
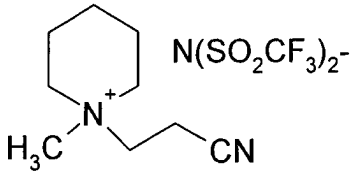
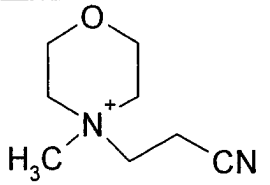
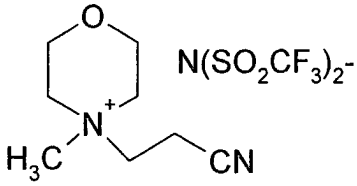
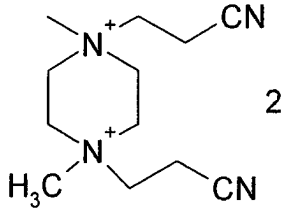
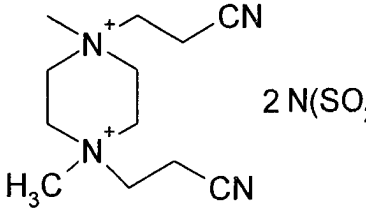
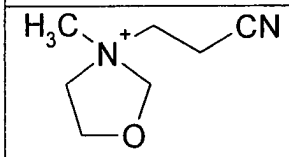
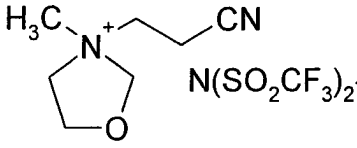
Eingesetztes Oniumsalz	Eingesetztes Lithiumsalz oder Bis(trifluoro-methylsulfonyl) imid oder Tris (trifluoromethyl-sulonyl)methid	Ionische Flüssigkeit
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Cl	Li OSO_2CF_3	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ OSO_2CF_3
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Cl	Li $OCOCF_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $OCOCF_3$
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	Li $C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $C(SO_2CF_3)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)$ $(CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	

	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	Li $N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	

	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	

Tab. 9

Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Lithiumsalz oder Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid oder Tris(trifluoromethyl -sulfonyl)methid**	**Ionische Flüssigkeit**
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]\ Cl$	$Li\ C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $C(SO_2CF_3)_3$
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]\ N(SO_2CF_3)_2$
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]\ Cl$	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $N(SO_2CF_3)_2$
	$Li\ N(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$Li\ C(SO_2CF_3)_3$ $HC(SO_2CF_3)_3$	

	$LiN(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$LiN(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$LiN(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$LiN(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	
	$LiN(SO_2CF_3)_2$ $HN(SO_2CF_3)_2$	

Herstellung der Trifluoracetat- oder Triflat-basierten Ionischen Flüssigkeiten

Beispiel 6.1: Herstellung der Triflat-basierten ionischen Flüssigkeiten mittels Triflic-Säure

Allgemeine Vorschrift

[0057] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in 200–500 ml VE-Wasser gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol der Triflic-Säure (= Trifluormethansulfonsäure) versetzt.

[0058] Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und Wasser zusammen mit entstehender HCl abdestilliert. Um vollständige Abtrennung von HCl zu erreichen, kann man die mehrmalige azeotropische Destillation mit Dioxan und Wasser benutzen (bis zum negativen Test mit Silbernitratlösung). Nach der Trocknung im Vakuum bei 80°C–90°C erhält man die entschpechenden Triflate in nahe zu quantitativer Ausbeute.

Beispiel 6.2: Herstellung der Trifluoracetat- oder Triflat-basierten ionischen Flüssigkeiten über die entsprechenden Kalium- oder Lithiumsalze

Allgemeine Vorschrift

[0059] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in iso-Propanol (oder Methanol oder Acetonitril) gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol der entsprechenden Kalium-(oder Lithium-)Trifluoroacetate oder -Triflate versetzt.

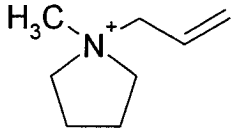
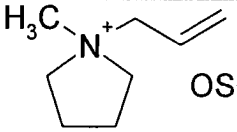
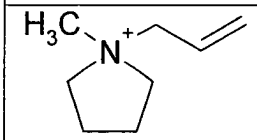
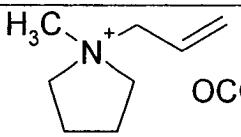
[0060] Die Reaktionsmischung wird noch für 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und entstehendes KCl (oder LiCl) abfiltriert. Nach der Entfernung von iso-Propanol (oder Methanol oder Acetonitril) im Vakuum mit Hilfe von Rotationsverdampfer erhält man die Trifluoroacetate oder Triflate in nahe zu quantitativer Ausbeute.

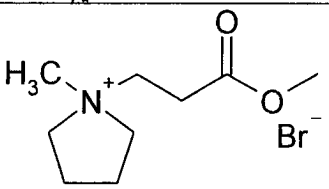
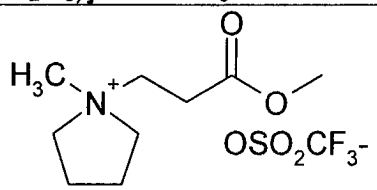
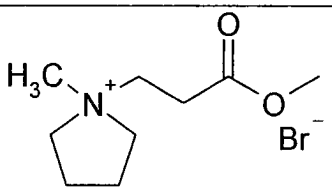
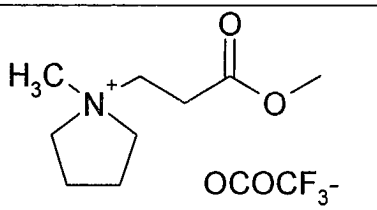
Beispiel 6.3: Herstellung der Trifluoroacetat- und Triflat-basierten ionischen Flüssigkeiten über die entsprechenden Methyl-Triflate, Trimethylsilyl-Triflate, Triflic-Anhydride oder Trifluoroacetat-Anhydride

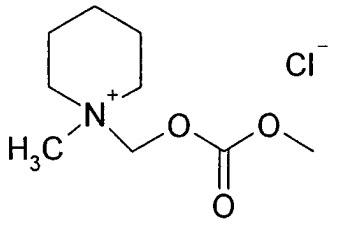
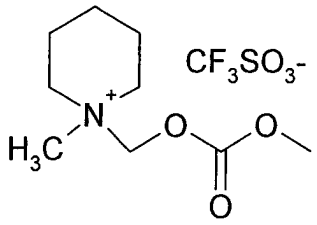
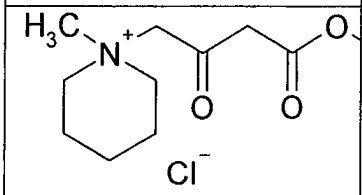
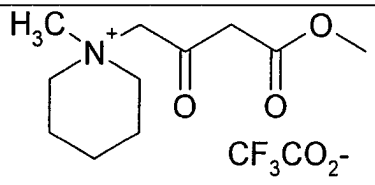
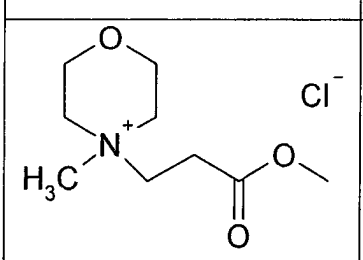
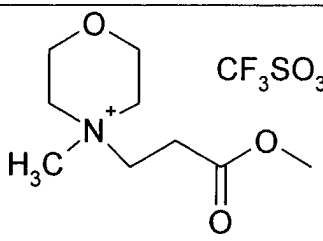
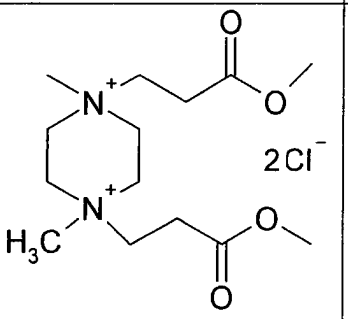
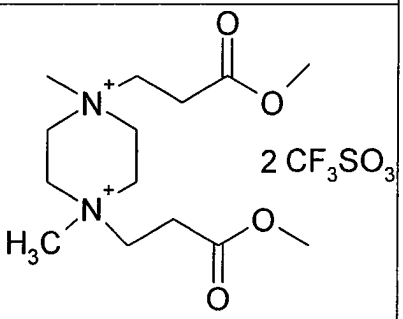
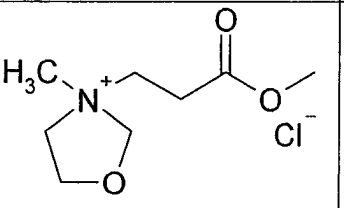
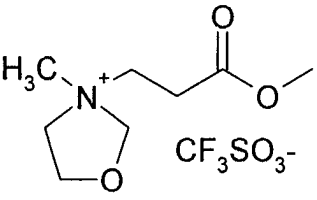
[0061] In einem Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids (oder Bromids) (aus den vorher beschriebenen Beispielen) mit 1 bis 1,1 Mol der entsprechenden Methyl-Triflate oder Trimethylsilyl-Triflate oder Triflic-Anhydride oder Trifluoroacetat-Anhydride versetzt.

[0062] Die Reaktionsmischung wird für 1 bis 48 h bei Raumtemperatur oder bei Heizung bis 100°C nachgerührt und entstehendes CH_3Cl (oder CH_3Br, oder $(CH_3)_3SiCl$ oder CF_3SO_2Cl oder CF_3COCl oder CF_3COBr) und Überschuss von Methyl- oder Trimethylsilyl-Triflate oder -Anhydride im Vakuum entfernt. Trifluoroacetate oder Triflate bilden sich in nahe zu quantitativer Ausbeute.

Tab. 10

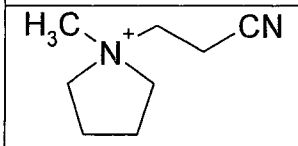
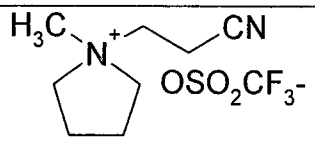
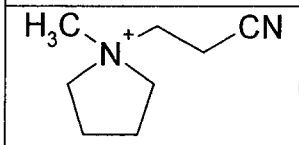
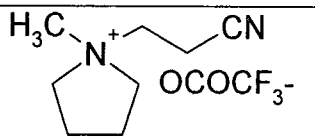
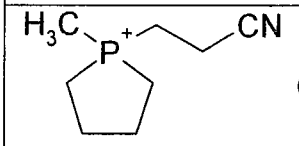
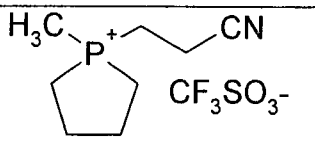
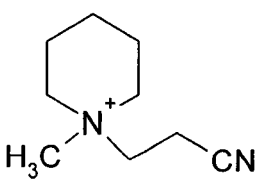
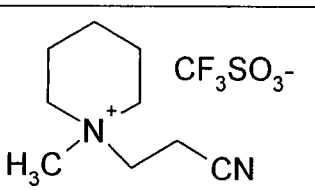
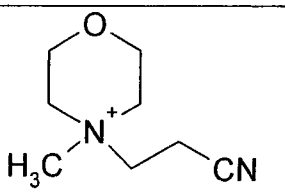
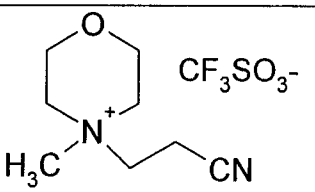
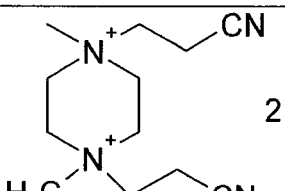
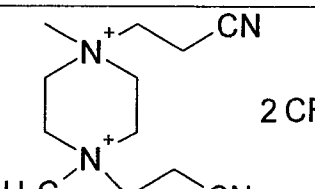
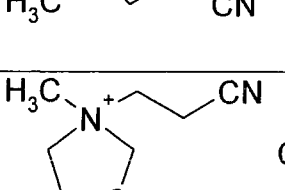
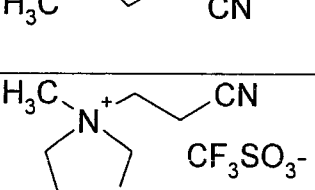
Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Lithium- oder Kalium- salz oder Methyltriflate oder Anhydride**	**Ionische Flüssigkeiten**
$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$,	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$
$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$ Cl	Li $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$[N(C_2H_5)_3(CH2\text{-}CH{=}CH_2)]$
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$,	
	Li $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	

$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ OSO_2CF_3
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ $OCOCF_3$
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	

	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	

Tab. 11

Eingesetztes Oniumsalz	Eingesetztes Lithium- oder Kaliumsalz oder Methyltriflate oder Anhydride	Ionische Flüssigkeiten

$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ OSO_2CF_3
$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ Cl	K $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	$N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}CH_2\text{-}CN)]$ $OCOCF_3$
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K $OCOCF_3$, $(CF_3CO)_2O$	
	K OSO_2CF_3, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	
	K OSO_2CF_3, $HOSO_2CF_3$, $CH_3OSO_2CF_3$, $(CH_3)_3SiOSO_2CF_3$	

Beispiel 7: Herstellung der Borat-, Phosphat- und Aluminat-basierten ionischen Flüssigkeiten

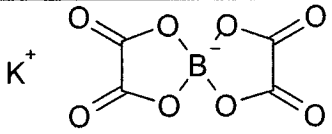
Allgemeine Vorschrift

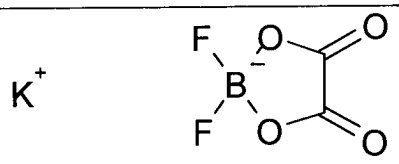
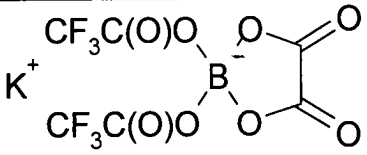
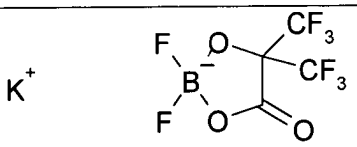
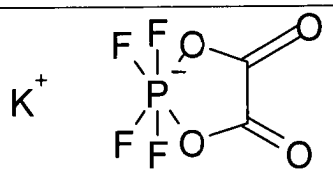
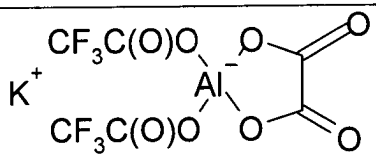
[0063] In einem 3 Liter-Kolben mit Magnetfisch werden 1 mol des entsprechenden Onium-Chlorids oder Onium-Bromids (aus den vorher beschriebenen Beispielen) in 2 l Dichlormethan gelöst und anschließend langsam mit 1 Mol des entsprechenden Kalium- oder Lithiumsalzes versetzt. Nach Zugabe wird die Reaktionsmischung 5 Tage gerührt. Danach wird der Ansatz mit 500 ml VE-Wasser versetzt. Es bilden sich 2 Phasen. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase mit 300 ml Dichlormethan gewaschen und alle organischen Phasen vereinigt. Die organische Phase wird noch 2 mal mit ja 250 ml VE-Wasser gewaschen und danach auf

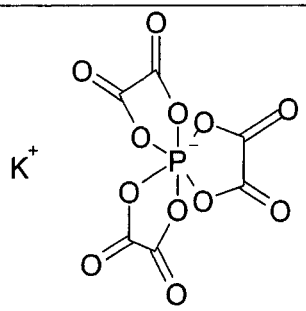
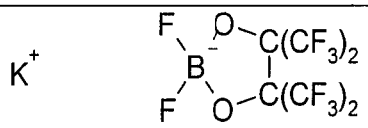
1/3 eingeengt und anschließend in 1 L n-Heptan eingerührt.

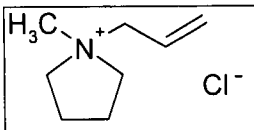
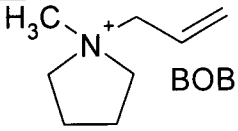
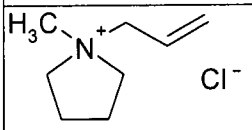
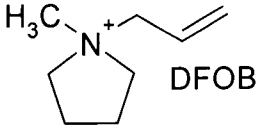
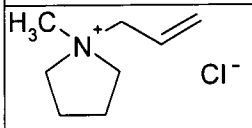
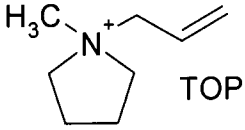
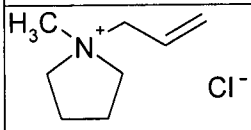
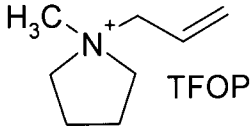
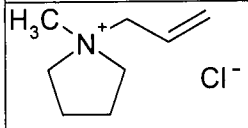
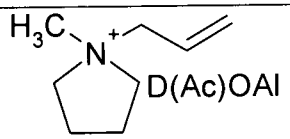
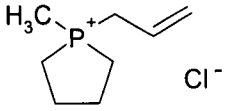
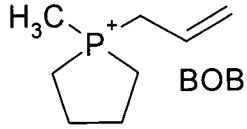
[0064] Es bilden sich zwei Phasen. Die n-Heptan-Phase mit der ionischen Flüssigkeit wird wurde über Nacht abgetrennt und am Rotationsverdampfer bei einem Wasserbad von 60 bis 70°C eingeengt.

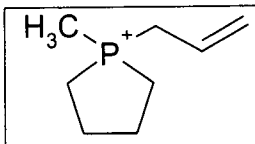
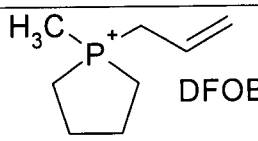
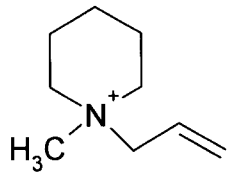
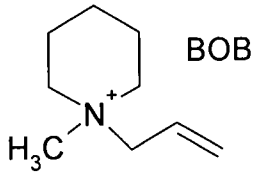
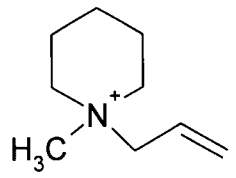
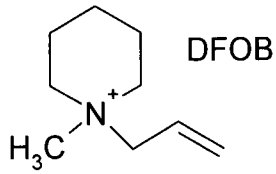
Tab. 12

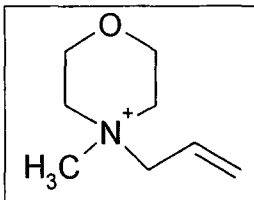
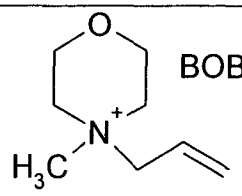
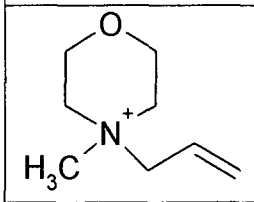
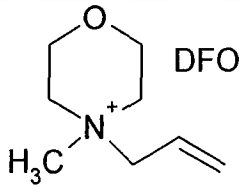
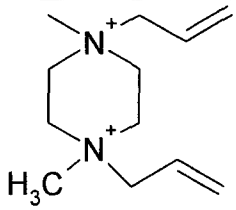
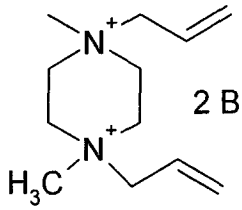
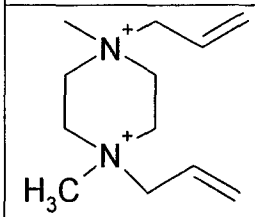
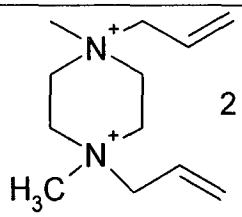
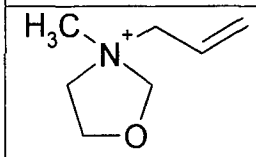
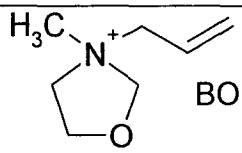
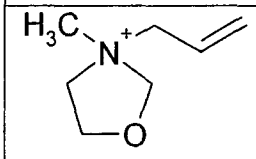
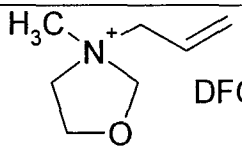
Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Kalium bzw. Lithiumsalz**	**Ionische Flüssig-keit**
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Bis Oxalato Borat (KBOB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ BOB

$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Di-Fluoro Oxalato Borat (KDFOB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ DFOB
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Di-Trifluoracetato Oxalato Borat (KD(Ac)OB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ D(Ac)OB
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Di-Fluor (Di-Trifluormethyl) Glykonato Borat (KDFGB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ DFGB
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Tetra-Fluor Oxalato Phosphat (KTFOP)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ TFOP
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Di-(Trifluoracetato) Oxalato Aluminat (KD(Ac)OAl)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ D(Ac)OAl

$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Tris Oxalato Phosphat (KTOP)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ TOP
$[N(C_2H_5)_3(CH2-CH=CH_2)]$ Cl	 Kalium Di-Fluoro Perfluorpinakolato Borat (KDFPB)	$[N(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ DFPB
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ Cl	K oder Li BOB	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ BOB
$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ Cl	K oder Li DFOB	$[N(CH_3)(C_2H_5)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ DFOB
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ Cl	K oder Li BOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ BOB
$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ Cl	K oder Li DFOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2-CH=CH_2)]$ DFOB

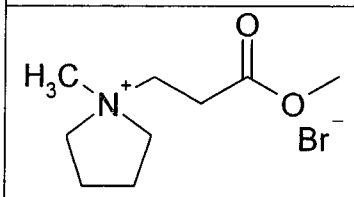
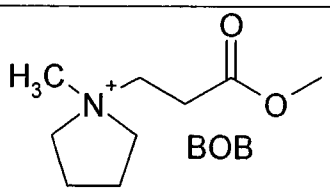
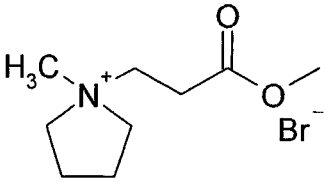
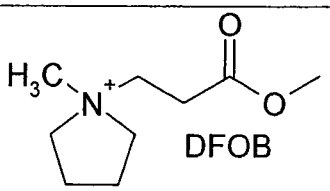
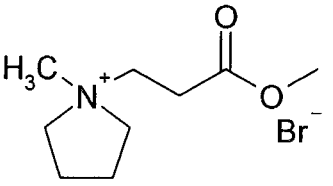
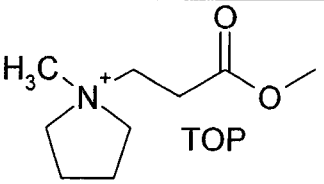
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li TOP	
	K oder Li TFOP	
	K oder Li D(Ac)OAl	
	K oder Li BOB	

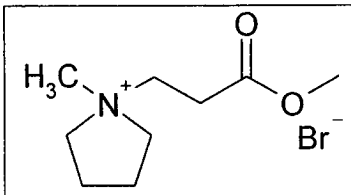
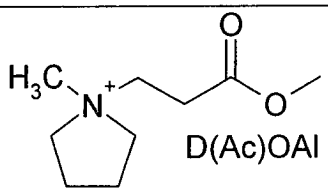
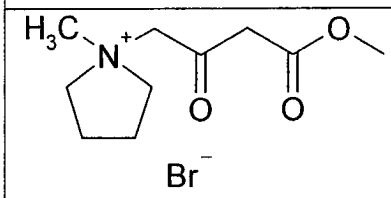
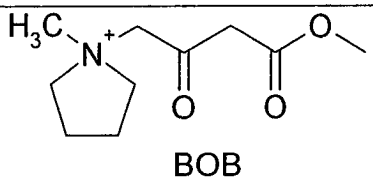
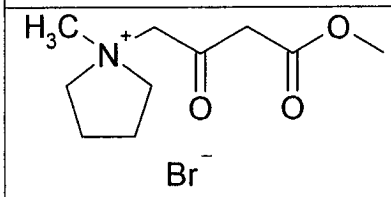
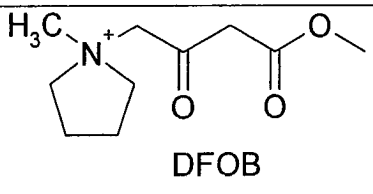
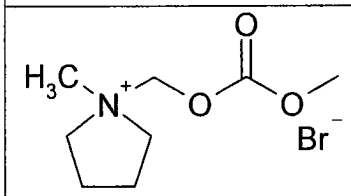
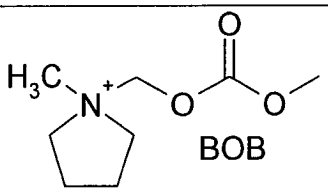
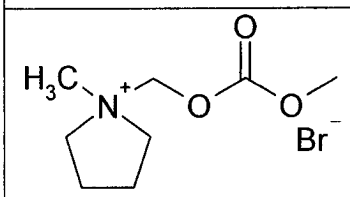
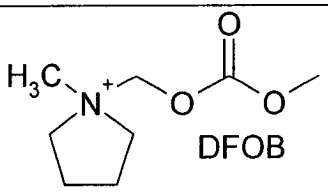
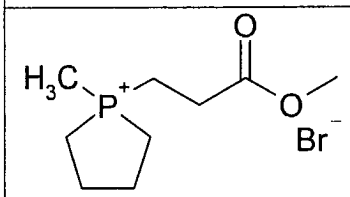
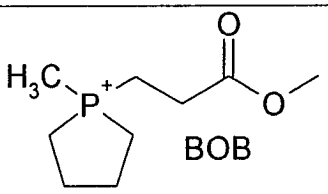
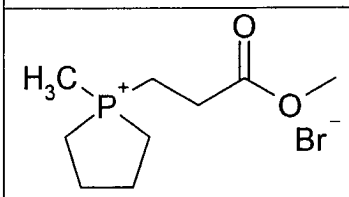
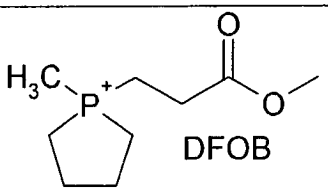
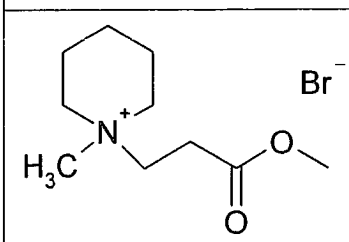
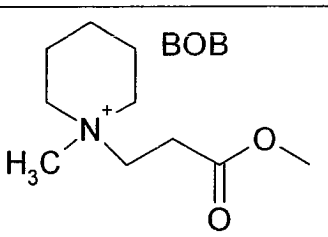
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	

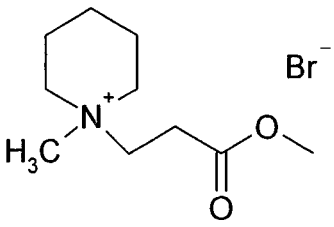
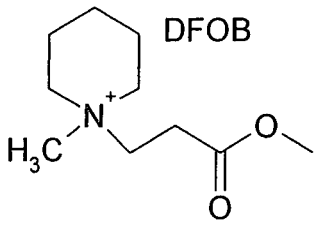
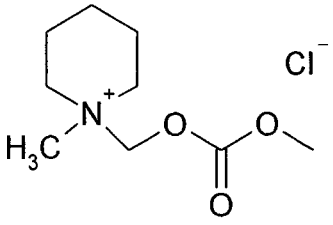
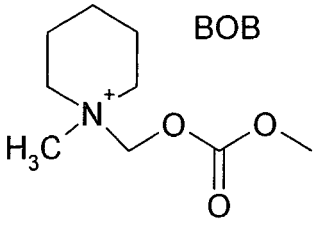
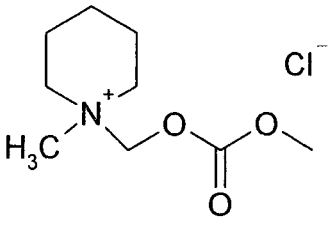
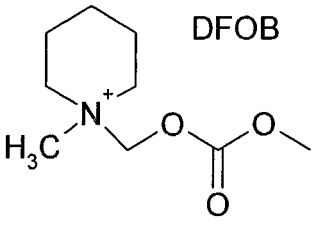
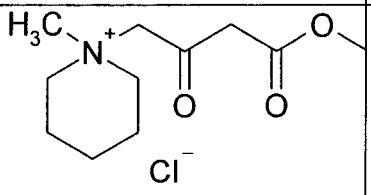
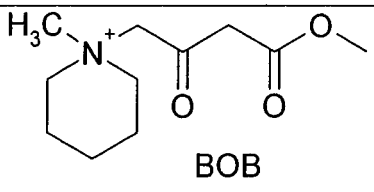
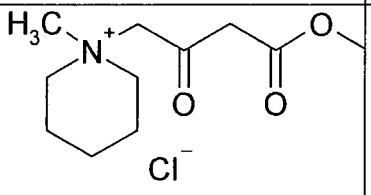
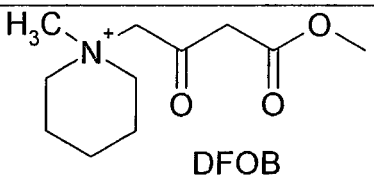
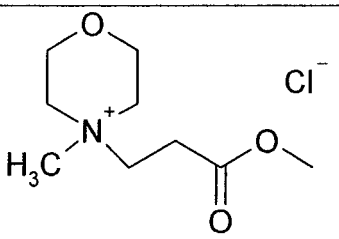
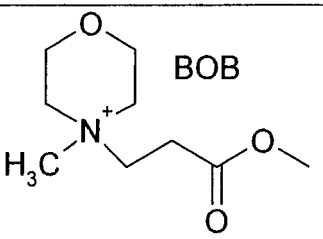
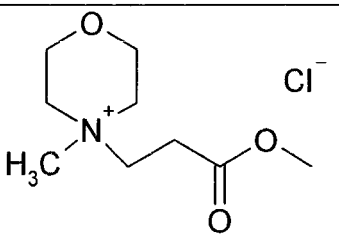
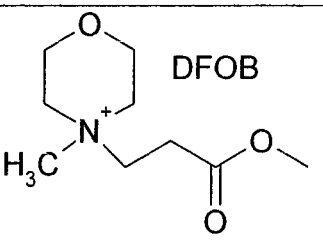
 Cl^-	K oder Li BOB	 BOB
 Cl^-	K oder Li DFOB	 DFOB
 $2\,Cl^-$	K oder Li BOB	 2 BOB
 $2\,Cl^-$	K oder Li DFOB	 2 DFOB
 Cl^-	K oder Li BOB	 BOB
 Cl^-	K oder Li DFOB	 DFOB

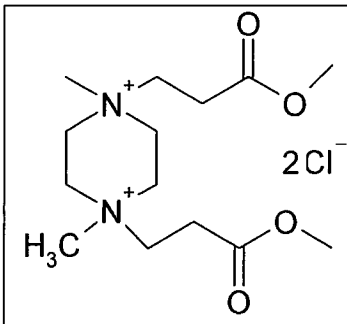
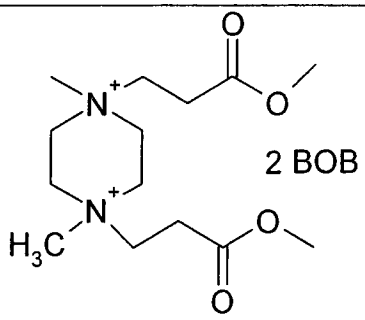
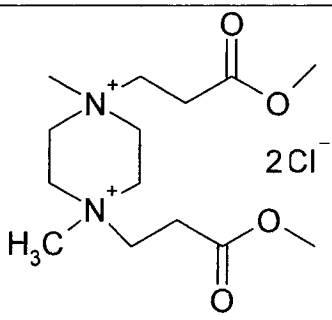
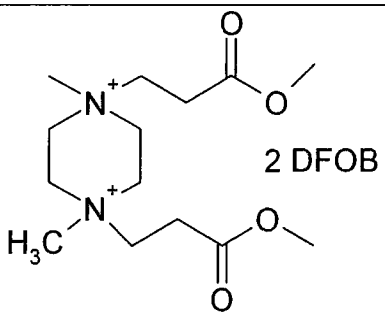
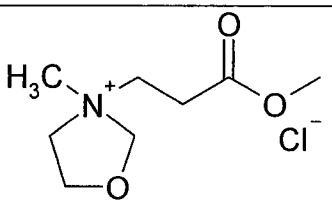
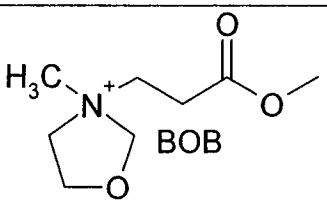
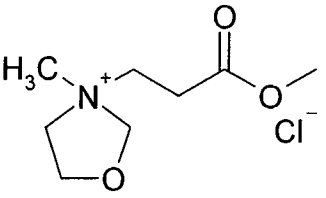
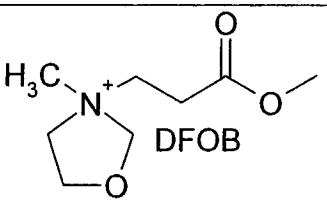
Tab. 13

Eingesetztes Oniumsalz	**Eingesetztes Kalium- oder Lithium-salz**	**Ionische Flüssigkeit**
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li BOB	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ BOB
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li DFOB	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ DFOB
$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li TOP	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ TOP

$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li D(Ac)OAl	$[N(C_2H_5)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ D(Ac)Oal
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li BOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ BOB
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li DFOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ DFOB
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li BOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ BOB
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li DFOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ BDFOB
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li BOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ BOB
$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ Br	K oder Li DFOB	$[N(CH_3)_2(C_2H_5)\ (CH_2\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}CH_3)]$ DFOB
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li BOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ BOB
$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ Br	K oder Li DFOB	$[P(C_4H_9)_3(CH_2\text{-}C(O)\text{-}O\text{-}C_2H_5)]$ DFOB
	K oder Li BOB	 BOB
	K oder Li DFOB	 DFOB
	K oder Li TOP	 TOP

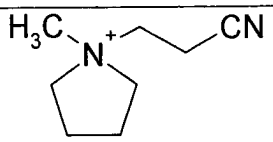
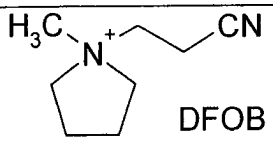
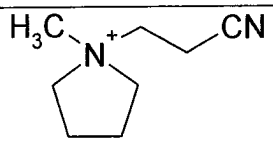
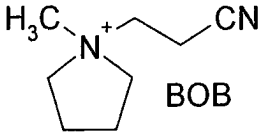
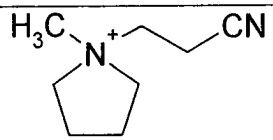
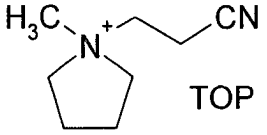
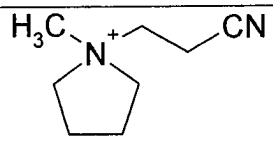
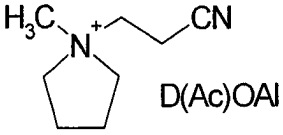
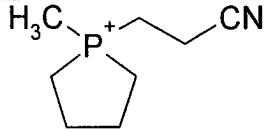
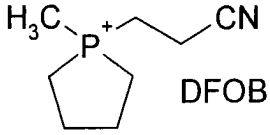
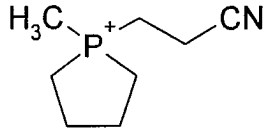
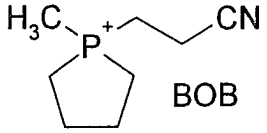
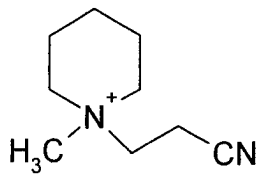
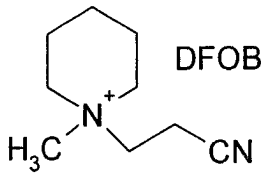
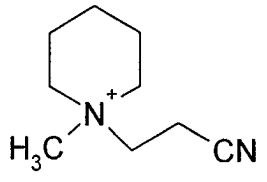
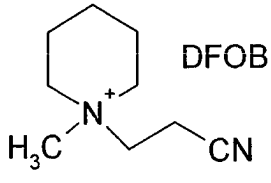
	K oder Li D(Ac)OAl	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	

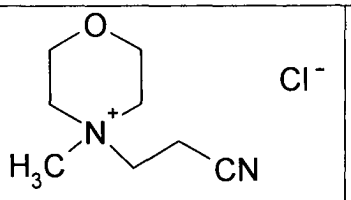
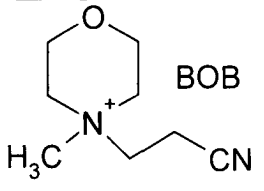
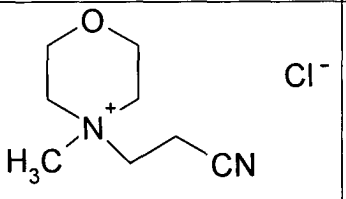
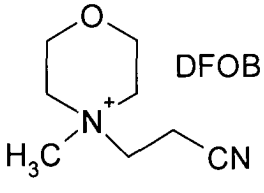
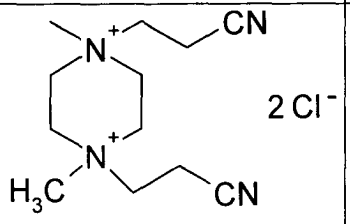
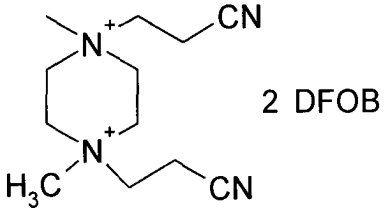
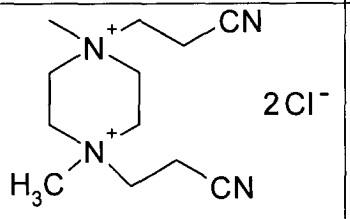
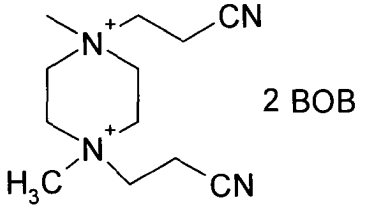
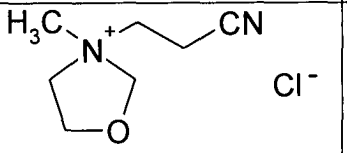
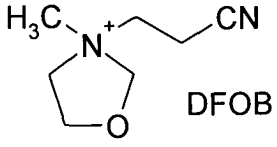
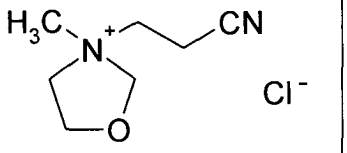
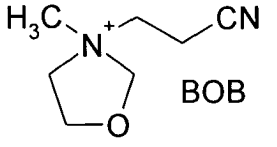
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	

	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li BOB	
	K oder Li DFOB	

Tab. 14

Eingesetztes Oniumsalz	Eingesetztes Lithium- oder Kaliumsalz oder Methyltriflate oder Anhydride	Ionische Flüssigkeiten
N(C2H5)3(CH2-CH2-CN)] Cl	LiBOB oder KBOB	N(C2H5)3(CH2-CH2-CN)] BON
N(C2H5)3(CH2-CH2-CN)] Cl	K oder Li DFOB	N(C2H5)3(CH2-CH2-CN)] DFOB

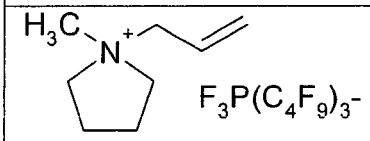
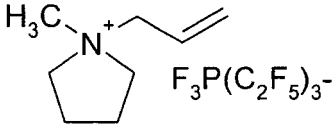
	K oder Li DFOB	
	LiBOB oder KBOB	
	K oder LiTOP	
	K oder Li D(Ac)OAl	
	K oder Li DFOB	
	LiBOB oder KBOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li DFOB	

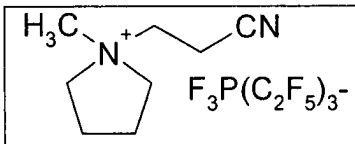
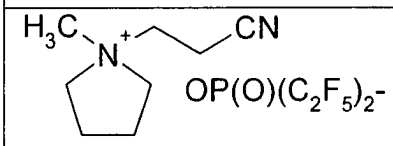
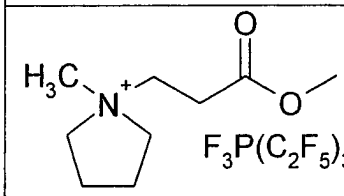
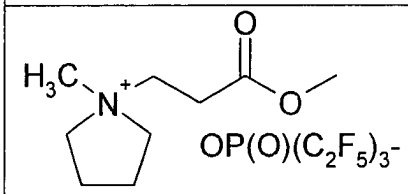
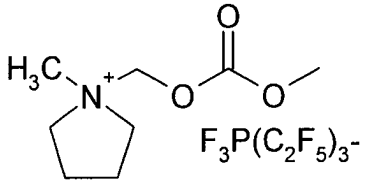
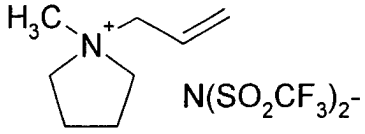
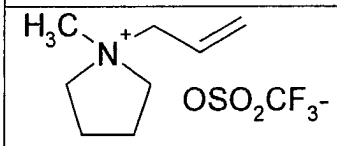
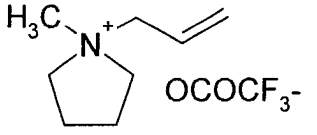
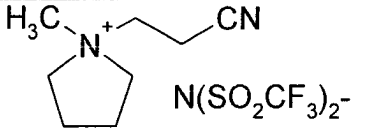
	LiBOB oder KBOB	
	K oder Li DFOB	
	K oder Li DFOB	
	LiBOB oder KBOB	
	K oder Li DFOB	
	LiBOB oder KBOB	

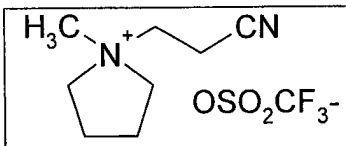
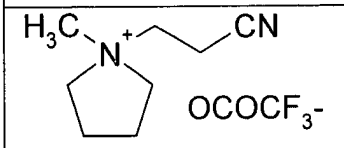
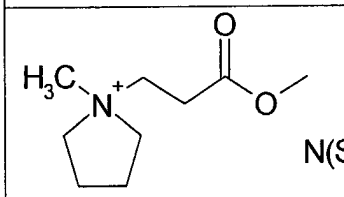
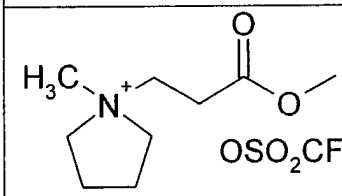
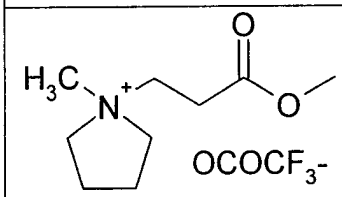
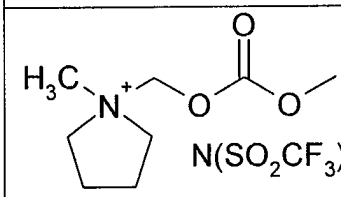
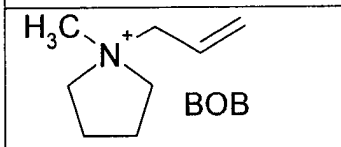
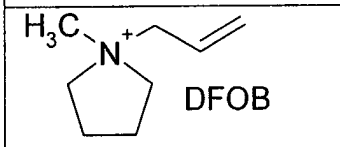
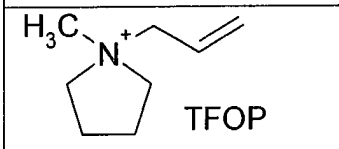
Beispiel 8: Untersuchungen an Graphit

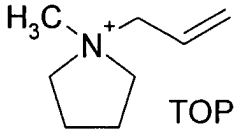
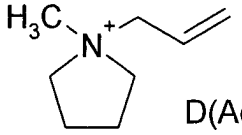
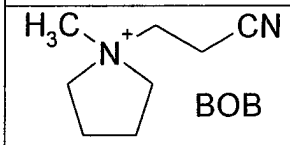
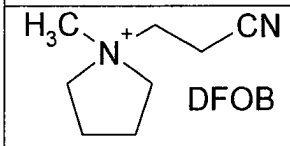
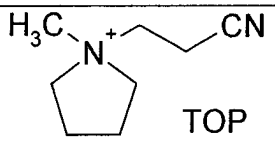
[0065] In einer Messzelle mit Graphitanode (SFG 44 mit PVDF-Binder) Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s auf 0 V gegen Li/Li^+ erniedrigt und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Als Elektrolyt wird 1 M $LiPF_6$ in Ethylencarbonat:Diethylencarbonat (Verhältnis 3:7) verwendet zu dem jeweils zwischen ca. 2% einer reaktiven ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus Tabelle 7 gegeben wird. Die reaktive Ionische Flüssigkeit bildet bei Potentialen zwischen ca. 2 V und 0,9 V gegen Li/Li^+ eine passivierende Deckschicht. Ab dem zweiten Zyklus wird eine 95%ige Ausbeute (± 5% Messtoleranz) der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in den Graphit erzielt. Eine Kointerkalation der reaktiven Ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus Tabelle 15 in den Graphit kann nicht beobachtet werden.

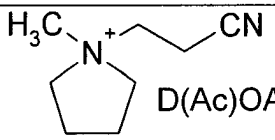
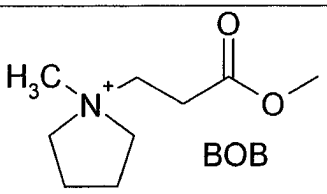
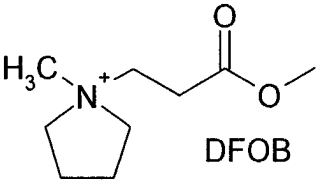
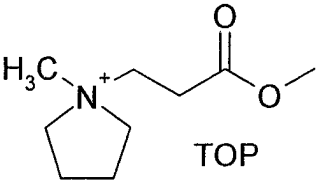
Tab. 15

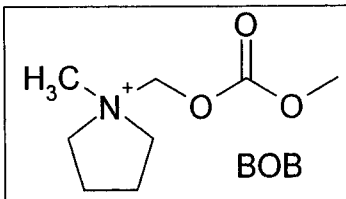
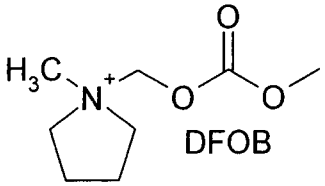
Ionische Flüssigkeit	Ausbeute in %				
	Zyklus 1	Zyklus 2	Zyklus 3	Zyklus 4	Zyklus 5
Referenz * kein IL Additiv	80	82	90	93	95
	75	95	98	99	99
	76	98	99	99	99

	72	96	98	98	99
	70	95	98	99	99
	77	97	99	99	100
	72	95	97	98	99
	78	97	99	99	100
	75	94	96	99	99
	72	93	94	97	99
	74	99	95	99	99
	74	96	98	98	99

	72	95	98	99	99
	72	95	98	99	99
	77	97	99	99	100
	72	94	97	98	99
	72	95	98	98	99
	80	97	99	99	100
	75	95	97	99	100
	72	93	97	98	99
	74	93	95	99	99

 TOP	74	95	96	99	99
 D(Ac)OAl	72	93	95	98	99
 BOB	74	96	98	98	99
 DFOB	72	93	96	98	99
 TOP	72	94	96	98	99

 D(Ac)OAl	72	95	98	99	99
 BOB	77	97	99	100	100
 DFOB	72	94	97	98	99
 TOP	72	95	98	98	99

 BOB	80	97	99	100	100
 DFOB	80	97	99	99	100

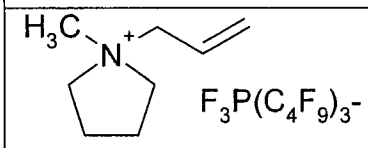
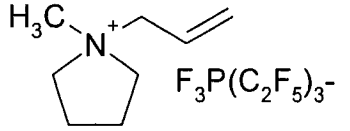
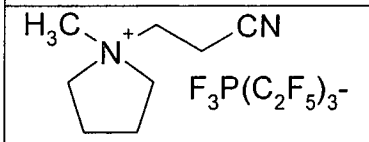
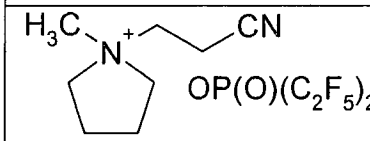
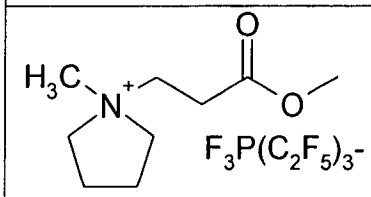
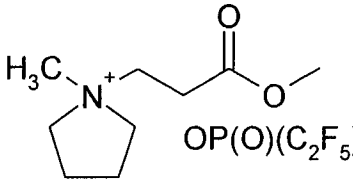
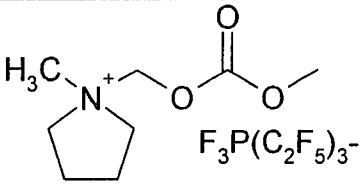
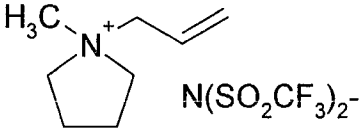
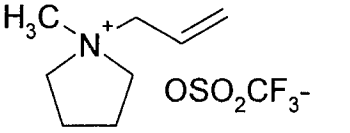
* Referenz = $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7)

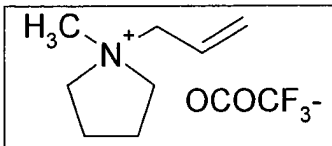
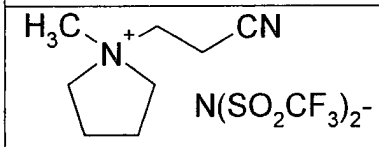
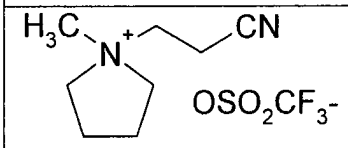
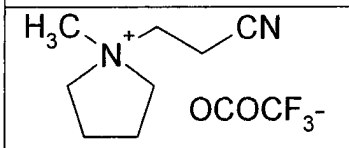
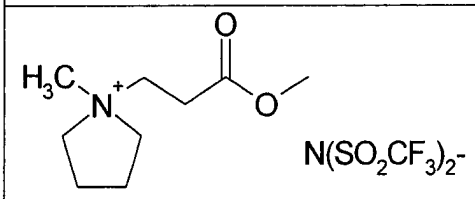
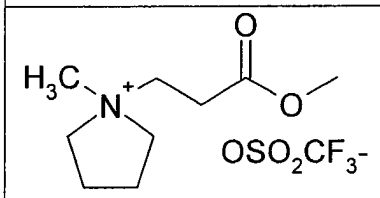
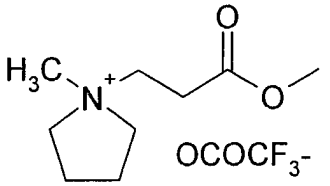
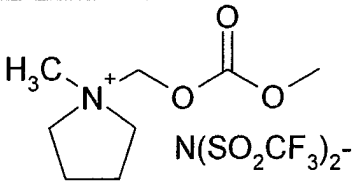
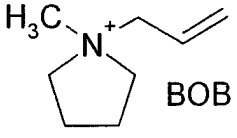
Beispiel 9: Untersuchungen an Graphit

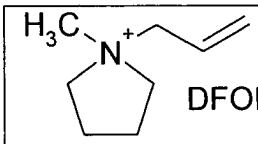
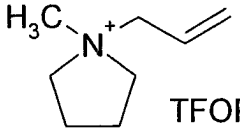
[0066] In einer Messzelle mit Graphitanode (SFG 44 mit PVDF-Binder) Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/s auf 0 V gegen Li/Li^+ erniedrigt und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren. Als Elektrolyt wird 1 M $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7) verwendet zu dem jeweils zwischen ca. 10% einer reaktiven Ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus Tabelle 8 gegeben wird. Die reaktive ionische Flüssigkeit bildet bei Potentialen zwischen ca. 2 V und 0,9 V gegen Li/Li^+ eine passivierende Deckschicht. Ab dem zweiten Zyklus wird eine über 90%ige Ausbeute der Ein- und Auslagerung von Lithiumionen in den Graphit erzielt. Eine Kointerkalation der reaktiven ionischen Flüssigkeit aus Tabelle 16 in den Graphit kann nicht beobachtet werden.

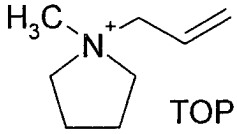
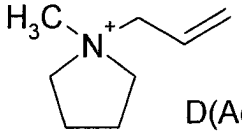
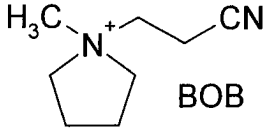
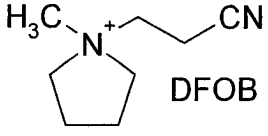
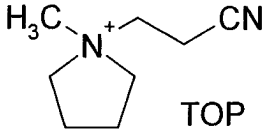
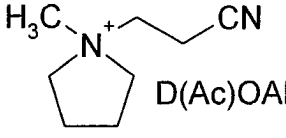
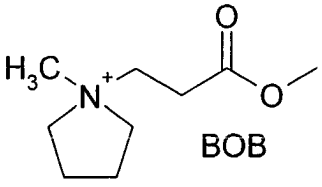
Tab. 16

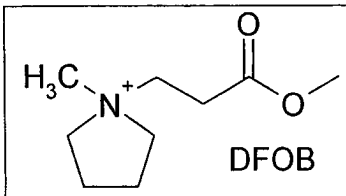
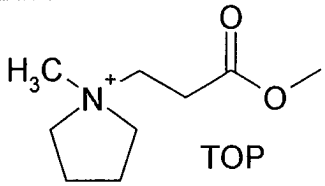
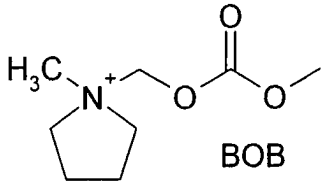
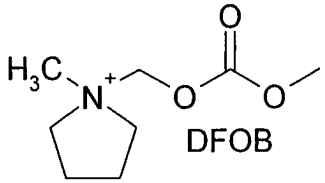
Ionische Flüssigkeit (IL)	Ausbeute in %				
	Zyklus	Zyklus	Zyklus	Zyklus	Zyklus

	1	2	3	4	5
Referenz kein IL Additiv	80	82	90	93	95
 $F_3P(C_4F_9)_3$-	70	93	98	99	99
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	72	96	99	99	99
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	69	90	98	98	99
 $OP(O)(C_2F_5)_2$-	69	95	98	99	99
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	72	97	99	99	100
 $OP(O)(C_2F_5)_3$-	70	92	97	98	99
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	75	95	99	99	100
 $N(SO_2CF_3)_2$-	70	92	95	98	99
 OSO_2CF_3-	69	90	93	97	99

	72	90	95	99	99
	70	92	97	98	99
	72	90	95	99	99
	72	92	98	99	99
	73	95	99	99	100
	70	92	97	98	99
	73	95	98	98	99
	75	97	99	99	100
	70	90	96	98	100

 DFOB	69	91	96	97	99
 TFOP	71	91	95	98	99

 TOP	72	92	94	99	99
 D(Ac)OAl	70	90	92	97	99
 BOB	71	94	97	98	99
 DFOB	70	91	94	97	99
 TOP	69	93	94	98	99
 D(Ac)OAl	69	93	97	98	99
 BOB	75	95	98	198	100

 DFOB	71	91	97	98	99
 TOP	70	93	96	98	99
 BOB	78	97	99	100	100
 DFOB	78	97	99	99	100

* Referenz = $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7)

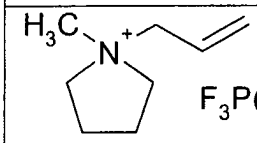
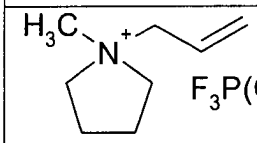
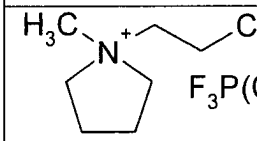
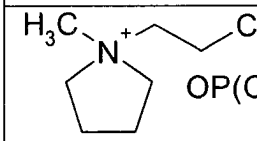
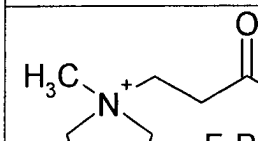
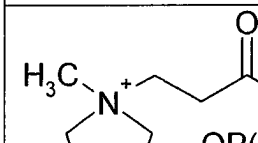
Beispiel 10: Untersuchungen zur Oxidationsstabilität

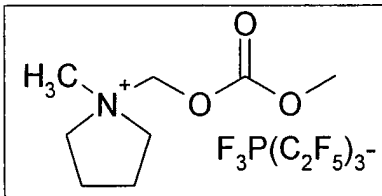
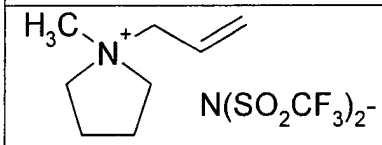
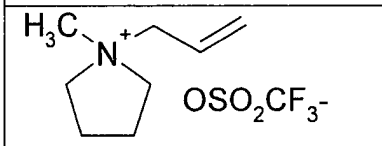
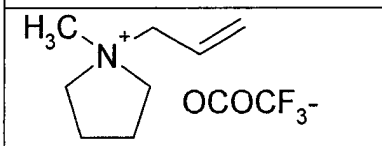
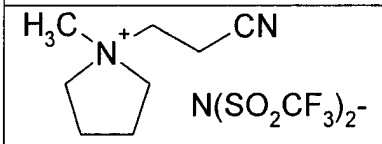
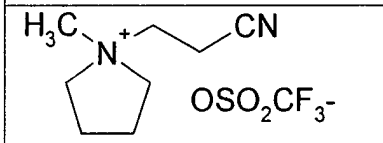
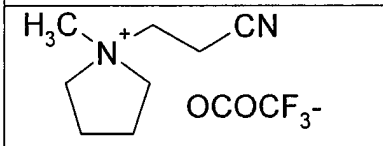
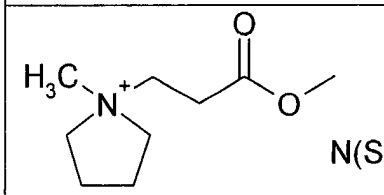
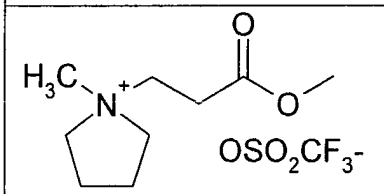
[0067] In einer Messzelle mit Platinarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode wurden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 6,0 V gegen Li/Li^+ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

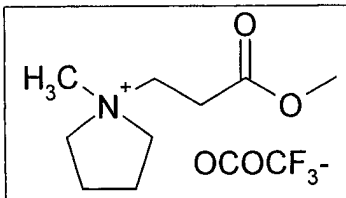
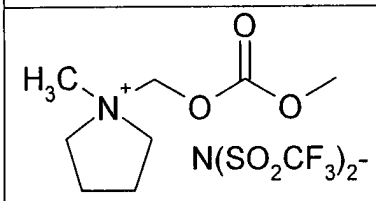
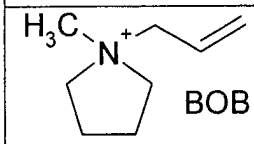
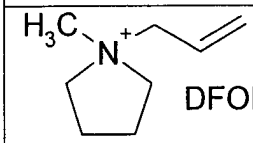
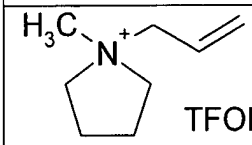
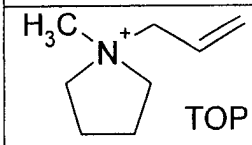
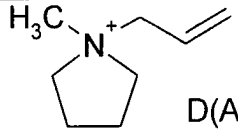
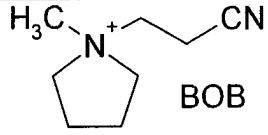
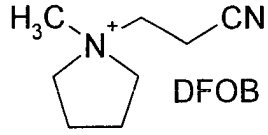
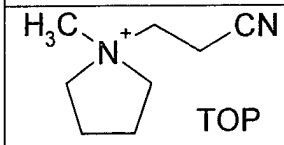
[0068] Als Elektrolyt wird 1 M $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7) verwendet zu dem jeweils zwischen ca. 2% einer reaktiven Ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus Tabelle 17 gegeben wird. Das Oxidationspotential wird zu > 5 V gegen Li/Li^+ bestimmt.

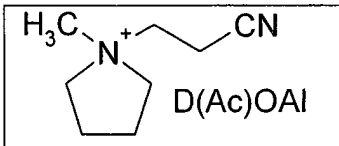
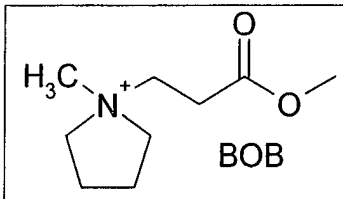
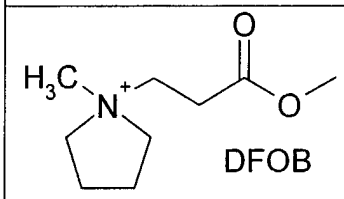
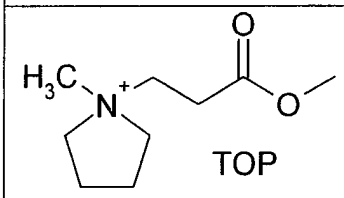
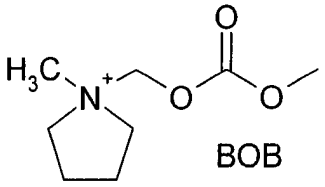
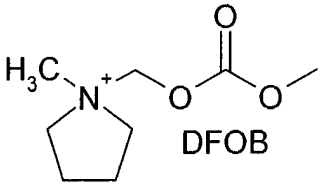
[0069] In keinem der untersuchten System wird ein Signal gefunden, das unter der Oxidationsstabilität des Referenzelektrolyten liegt.

Tab. 17

	Oxidationsstabilität E_{ox}
Referenz* kein IL Additiv	> 5V
 $F_3P(C_4F_9)_3^-$	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3^-$	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3^-$	> 5V
 $OP(O)(C_2F_5)_2^-$	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3^-$	> 5V
 $OP(O)(C_2F_5)_3^-$	> 5V

	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V

	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V
	> 5V

 D(Ac)OAl	> 5V
 BOB	> 5V
 DFOB	> 5V
 TOP	> 5V
 BOB	> 5V
 DFOB	> 5V

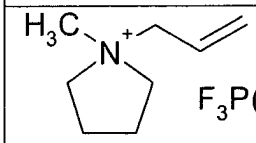
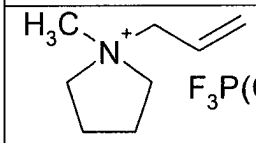
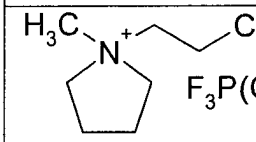
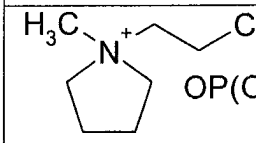
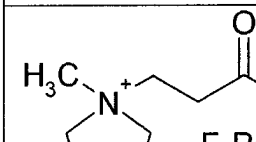
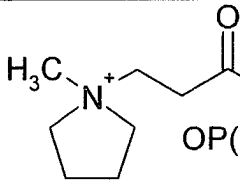
* Referenz = $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7)

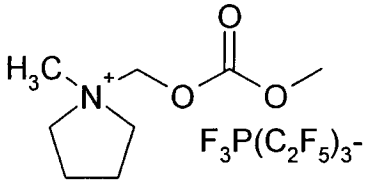
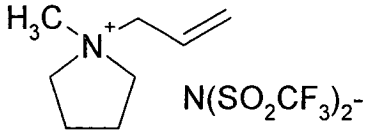
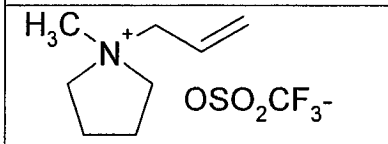
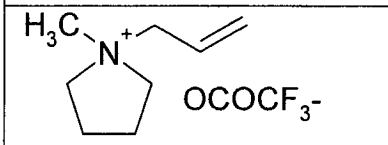
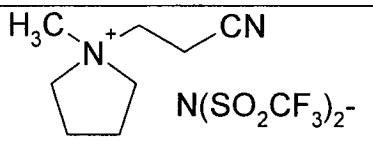
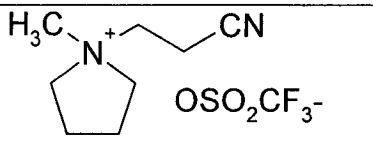
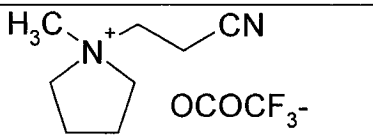
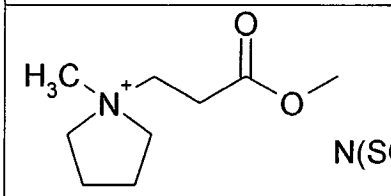
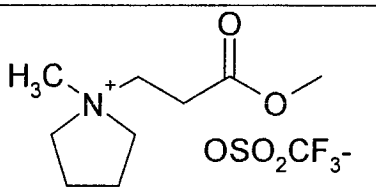
Beispiel 11: Untersuchungen zur Oxidationsstabilität

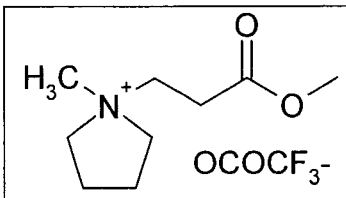
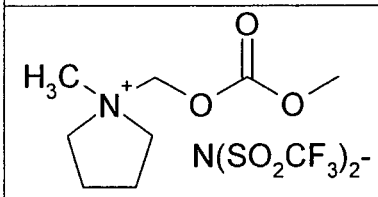
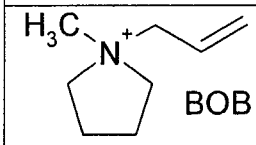
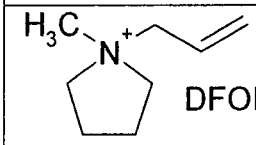
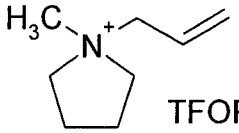
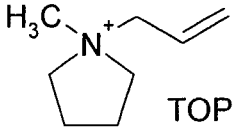
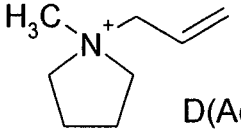
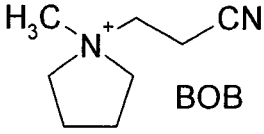
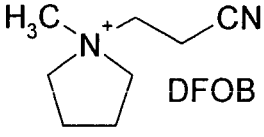
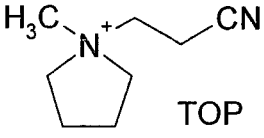
[0070] In einer Messzelle mit Platinarbeitselektrode, Lithiumgegenelektrode und Lithiumreferenzelektrode werden jeweils 5 Zyklovoltammogramme hintereinander aufgenommen. Hierzu wird ausgehend vom Ruhepotential das Potential zuerst mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 10 mV/s auf 6,0 V gegen Li/Li^+ erhöht und im weiteren Verlauf zurück auf das Ruhepotential gefahren.

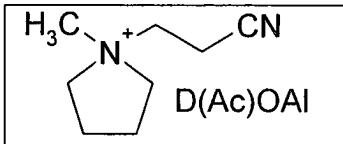
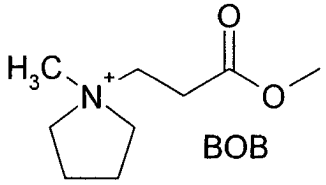
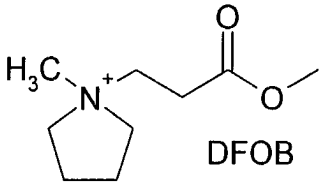
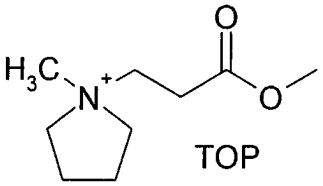
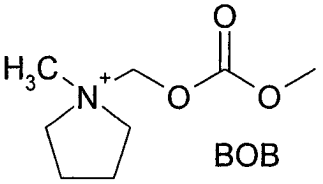
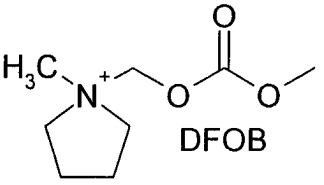
[0071] Als Elektrolyt wird 1 M $LiPF_6$ in EC:DEC verwendet zu dem jeweils zwischen ca. 10% einer reaktiven Ionischen Flüssigkeit ausgewählt aus Tabelle 15 gegeben wird. Das Oxidationspotential wird zu > 5 V gegen Li/Li^+ bestimmt. In keinem der untersuchten Systeme wird ein Signal gefunden, das unter der Oxidationsstabilität des Referenzelektrolyten liegt.

Tab. 18

Ionische Flüssigkeit	Oxidationstabilität E_{ox}
Referenz* kein IL Additiv	> 5V
 $F_3P(C_4F_9)_3$-	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	> 5V
 $OP(O)(C_2F_5)_2$-	> 5V
 $F_3P(C_2F_5)_3$-	> 5V
 $OP(O)(C_2F_5)_3$-	> 5V

	> 5V
	> 5V
	4,6 - 4,8V
	4,5- 4,7V
	> 5V
	4,6 - 4,8V
	4,7- 4,8V
	> 5V
	4,6 - 4,8V

	4,5- 4,7V
	> 5V
	4,7- 4,8V
	4,8- 5,0 V
	4,8- 5,0 V
	4,7- 4,8V
	> 5V
	4,7- 4,8V
	4,8- 5,0 V
	4,7- 4,8V

 D(Ac)OAl	> 5V
 BOB	4,7- 4,8V
 DFOB	4,8- 5,0 V
 TOP	4,7- 4,8V
 BOB	4,7- 4,8V
 DFOB	4,8- 5,0 V

* Referenz = $LiPF_6$ in EC:DEC (3:7)

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 2006-260952 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- O. Borodin et al., J. of Physical Chemistry B, 2006, 110 (34), p. 16879–16886 [0011]
- Lee et al. (Electrochem. Comm. 8 (2006) 460 [0013]
- P. Wasserscheid und T. Welton (Eds.) „Ionic Liquids in Synthesis", Wiley-VCH, 2003, S. 7–40 [0026]
- N. Gathergood, P. J. Scammells, Aust. J. Chem, 55 (2002), Nr. 9, S. 557–560 [0026]
- E. Alcalde, M. Gisbert, L. Perez-Garcia, Heterocycles, 43 (1996 (,Nr.3, S. 567–580 [0026]
- Z. Fei, D. Zhao, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, P. J. Dyson, Chem. Europ. J., 10 (2004), Nr. 19, S. 4886–4893 [0026]
- D. Liu, Ji. Gui, X. Zhu, L. Song, Z. Sun, Synth. Commun., 37 (2007), Nr. 5, S. 759–765 [0026]
- Ya. Peng, F. Yi, G. Song, Yi. Zhang, Monatsh. Chem., 136 (2005), Nr. 10, S. 1751–1755 [0026]
- J. F. Dubreuil, J. P. Bazureau, Tetrahedron Lett., 41 (2000), Nr. 38, S. 7351–7356 [0026]
- S.-K. Fu, Sh.-T. Liu, Synth. Commun., 36 (2006), Nr. 14, S. 2059–2067 [0026]
- M. Yoshizawa, A. Narita, H. Ohno, Aust. J. Chem., 57 (2004), Nr. 2, S. 139–144 [0026]
- A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, J. Mater. Chem., 16 (2006), Nr. 15, S. 1475–1482 [0026]
- T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, Chem. Lett., 33 (2004), Nr. 10, S. 1360–1361 [0026]
- D. Zhao, Zh. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, Hel. Chim. Acta., 88 (2005), Nr. 3, S. 665–675 [0026]
- A. Horvath, Synthesis, 1994, S. 102–106 [0026]
- L. Horner, A. Mentrup, Justus Liebigs Ann. Chem. 646 (1961), S. 49–64 [0026]
- Bates et al., J. Chem. Soc. 1956, S. 388–395 [0026]
- v. Braun Chem. Ber. 70 (1937), S. 983 [0026]
- Z. Dega-Szafran, R. Przybylak, J. Mol. Struct., 436 (1997), Nr. 1, S. 107–122 [0026]
- Walther et al., Chem. Ber., 89 (1956), S 60–65 [0026]
- Gresham et al., J. Am. Chem. Soc., 73 (1951), S. 3168–3171 [0026]
- D. Le Berre, Bull. Soc. Chim. Fr., 1973, S. 2404–2407 [0026]
- O. A. Kazantsev, S. A. Kazakov, K. V. Shirshin, S. M. Danov, Russ. J. Org. Chem., 36 (2000), Nr. 3, S. 343–349 [0026]
- Z. Dega-Szafran, M. Jaskolski, I. Kurzyca, P. Barczynski, M. Szafran, J. Mol. Struct, 614 (2002), Nr. 1–3, S. 23–32 [0026]

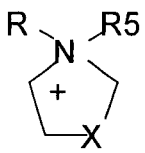
Patentansprüche

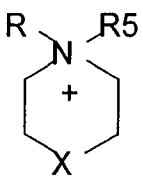
1. Ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

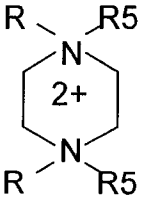
$K^+ A^-$ (I)

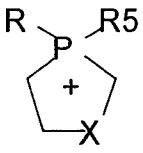
worin bedeuten:
K^+ ein Kation ausgewählt aus der Gruppe der allgemeinen Formeln II bis IX



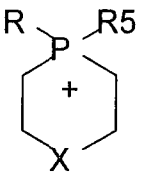




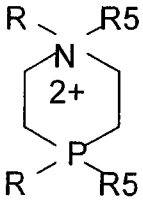




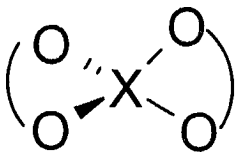
(VII)

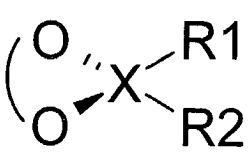


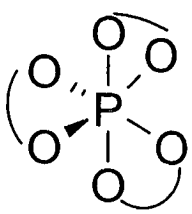
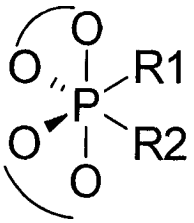
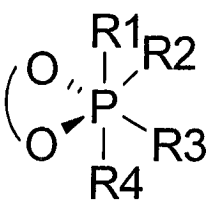
(VIII)



wobei
X CH_2, O, S oder NR'
R' $-(CH_2)_n$-CN, Methyl, Ethyl, Propyl, H
R H, Methyl, Ethyl, Propyl
R5 $-(CH_2)_n$-O-C(O)-R, $-(CH_2)_n$-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-O-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-HC=CH-R oder $-(CH_2)_n$-CN, wobei einzelne der CH_2-Gruppen durch O, S oder NR ersetzt sind mit n = 1 bis 8
und
A^- ein Anion ausgewählt aus der Gruppe
$[F_yP(C_mF_{2m+1})_{6-y}]^-$
$(C_mF_{2m+1})_2P(O)O^-$
$C_mF_{2m+1}P(O)O_2^{2-}$
O-C(O)-C_mF_{2m+1},
O-S(O)2-C_mF_{2m+1}
N(C(O)-$C_mF_{2m+1})_2$
N($S(O)_2$-$C_mF_{2m+1})_2$
N(C(O)-C_mF_{2m+1})($S(O)_2$-C_mF_{2m+1})
N(C(O)-C_mF_{2m+1})(C(O)F)
N($S(O)_2$-C_mF_{2m+1})($S(O)_2$F)
N($S(O)_2F)_2$
C(C(O)-$C_mF_{2m+1})_3$
C($S(O)_2$-$C_mF_{2m+1})_3$





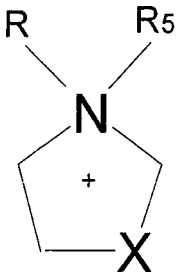




mit y = 1, 2, 3, 4 oder 5 und m = 1 bis 8, vorzugsweise 1 bis 4 wobei teilweise die CF_2-Gruppen durch O, $S(O)_2$, NR oder CH_2 ersetzt sein können und
wobei



ein 1,2- oder 1,3-Diol, eine 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure oder 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäure
X B oder Al
R_1 bis R_4 Halogen, insbesondere F, und/oder ein fluorierter oder nicht fluorierter Alkoxy- oder Carboxy-Rest ist.

2. Ionische Flüssigkeiten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kation K^+ eine Verbindung ausgewählt aus der allgemeinen Formel IV



(IV)

wobei
X CH_2, O, S oder NR'
R' $-(CH_2)_n$-CN, Methyl, Ethyl, Propyl, H
R H, Methyl, Ethyl, Propyl
R_5 $-(CH_2)_n$-O-C(O)-R, $-(CH_2)_n$-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-O-C(O)-OR, $-(CH_2)_n$-HC=CH-R oder $-(CH_2)_n$-CN, wobei einzelne der CH_2-Gruppen durch O, S oder NR sind mit n = 1 bis 8
ist.

3. Elektrolyt enthaltend mindestens ein Leitsalz, ein aprotisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, mindestens eine ionische Flüssigkeit nach Anspruch 1 und/oder 2 sowie gegebenenfalls weitere Additive.

4. Elektrolyt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz ein Lithiumleitsalz wie $LiPF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiF_3P(C_2F_5)_3$, $LiF_3P(C_4F_9)_3$, $LiB(C_2O_4)_2$ oder $LiF_2B(C_2O_4)_2$ ist.

5. Elektrolyt nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Leitsalz ausgewählt wird aus folgenden Verbindungen:
$N(C_2H_5)_4BF_4$, $N(C_2H_5)_4PF_6$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)BF_4$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)PF_6$, $N(C_2H_5)_4N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)N(SO_2CF_3)_2$, $N(C_2H_5)_4F_3P(C_2F_5)_3$, $N(C_2H_5)_3(CH_3)F_3P(C_2F_5)_3$

6. Elektrolyt nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das aprotische Lösungsmittel aus organischen offenkettigen oder zyklischen Carbonaten, Carbonsäureestern, Nitrilen oder einem Gemisch daraus besteht.

7. Verfahren zur Herstellung von ionischen Flüssigkeiten der Formel I gemäß Anspruch 1 umfassend folgende Schritte:
• Herstellen von heterozyklischen Kationen K^+ mit Alkyl-, Carboxylat-, Carbonat- oder Cyano-haltigen Seiten-

ketten gemäß Anspruch 1 als Oniumchloride oder -bromide aus den entsprechenden Aminen, Phosphinen, Halogencarboxylaten, Halogencarbonaten, Halogen-Alkylnitrilen oder Alkylhalogeniden nach herkömmlichen nasschemischen Methoden.
• Umsetzung dieser kationischen Oniumchloride oder -bromide mit den entsprechenden anionischen Kalium- und/oder Natrium-Fluoroalkyl-phosphaten und/oder Kalium und/oder Natrium-Bis(fluoroalkyl)phosphinaten und/oder Kalium und/oder Natrium-Fluoroalkylphosphonaten und/oder Fluoroalkylphosphorsäuren und/oder Bis(fluoroalkyl)phosphinsäuren und/oder Fluoroalkylphosphonsäuren und/oder Alkyl- insbesondere Methyl-bis(fluoroalkyl)phosphinaten oder
– Lithium-Imiden oder -Methiden und/oder mit Trifluormethansulfonsäure oder Kalium- oder Lithium-Trifluoracetaten oder -triflaten oder Alkyl-Triflaten und/oder Trimethylsilyl-Triflaten und/oder Trifluormethansulfonsäureanhydrid oder Trifluoracetanhydrid und/oder
– Lithium- oder Kalium-Boraten, -Phosphaten oder -Aluminaten im wässrigen und/oder alkoholischen Milieu oder organisches Lösungsmittels oder ohne Lösungsmittel.

8. Elektrochemische und/oder elektrooptische Vorrichtung enthaltend mindestens einen Elektrolyten, welcher mindestens eine ionische Flüssigkeit der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 enthält.

9. Elektrochemische und/oder elektrooptische Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um mindestens eine Solarzelle, Lithiumionenbatterie, Lithiumbatterie, einen Doppelschicht- und Superkondensator, eine Licht-emittierende Vorrichtung, einen elektrochemischen Sensor und/oder einen Biosensor handelt.

10. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Formel I nach Anspruch 1 als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten für elektrochemische oder elektrooptische Zellen.

11. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten der Formel I nach Anspruch 1 als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten für Batterien.

12. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten der Formel I nach Anspruch 1 als Leitsalz oder Additiv in Elektrolyten in sekundären Lithiumbatterien.

13. Verwendung von ionischen Flüssigkeiten der Formel I nach Anspruch 1 in Doppelschicht- und Superkondensatoren.

14. Verwendung von Elektrolyten nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6 in elektrochemischen und/oder elektrooptischen Vorrichtungen.

15. Verwendung von Elektrolyten nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6 in Lithium- oder Lithiumionen-Batterien.

16. Verwendung von Elektrolyten nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6 in Doppelschicht- und Superkondensatoren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen