



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103582647 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 12

(21) 申请号 201280026258. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 23

C07F 5/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 10/05 (2006. 01)

11004431. 0 2011. 05. 31 EP

C07F 5/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/002179 2012. 05. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/163489 EN 2012. 12. 06

(71) 申请人 默克专利股份有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 N·艾格纳缇弗 M·舒尔特

川田健太郎 后藤智久

E·波恩哈特

V·波恩哈特 - 皮彻欧吉纳

H·威尔纳

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈晰

权利要求书8页 说明书46页

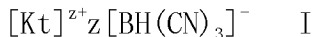
(54) 发明名称

含有氢基 - 三氰基 - 硼酸根阴离子的化合物

(57) 摘要

本发明涉及含有氢基 - 三氰基 - 硼酸根阴离子的化合物, 其制备及其用途, 特别是作为用于电化学或光电器件的电解质组合物的部分。

1. 式 I 所示的化合物



其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 表示无机或有机阳离子, z 为 1、2、3 或 4, 其中不包括氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾、氢基-三氰基-硼酸银和 $[(\text{苯基})_3\text{P}-\text{N}=\text{N}-\text{P}(\text{苯基})_3]$ 氢基-三氰基-硼酸盐。

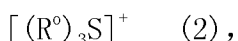
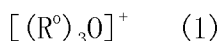
2. 根据权利要求1的化合物,其特征在于 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子,选自碘鎓、三苯甲基鎓、硫鎓、氧鎓、铵、磷鎓、脲鎓、硫脲鎓、胍鎓阳离子或杂环阳离子。

3. 根据权利要求 1 或 2 的化合物, 其中

Kt^{z+}表示选自H⁺、NO⁺、Li⁺、Mg²⁺、Cu⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Ca²⁺、Y³⁺、Yb⁺³、La⁺³、Sc⁺³、Ce⁺³、Nd⁺³、Tb⁺³、Sm⁺³的无机阳离子或配合(含有配体)金属阳离子,所述配合金属阳离子包括稀土金属、过渡金属或贵金属如铈、钕、铈、钆、铂、钨、钴、镍、铁、铬、钼、钨、钒、钛、锆、铪、钽、铀、金,

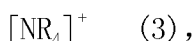
或选自三苯甲基鎢阳离子的有机阳离子,其中苯基可以被具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基和具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的炔基取代,

式(1)所示的氧鎢陽離子或式(2)所示的硫鎢陽離子



其中 R^o 各自彼此独立地表示具有 1-8 个 C 原子的直链或支链烷基、未取代苯基或被 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、 CN 或卤素取代的苯基, 在式 (2) 所示的硫鎓阳离子的情况下另外地各自独立地表示 $(R''')_2N$, 并且 R' 彼此独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1 -至 C_{18} -烷基、饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代的或取代的苯基, R^{1*} 彼此独立地为未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1 -至 C_{18} -烷基、饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代的或取代的苯基, 以及 R''' 彼此独立地为直链或支链 C_1 至 C_6 烷基;

铵阳离子,其符合式(3)



其中

R 在每种情况下,彼此独立地表示

H、OR'、N(R')_o,条件是式(3)中最多一个R为OR'或N(R')_o,

具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

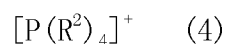
具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

其中 R 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 取代,其中 R 中的不在 α-位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下基团的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-S(O)₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₃-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)

$(N(R')_2)NR' -$ 、 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R' -$ ，其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和的 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代的或取代的苯基，以及 X 各自独立地为卤素；

磷鎓阳离子，其符合式 (4)



其中

R^2 在每种情况下，彼此独立地表示

H、 OR' 或 $N(R')_2$ ，

具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基，

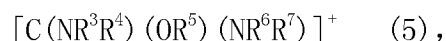
具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基，

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基，

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基，其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代，

其中 R^2 中的一个或两个可以完全被卤素取代，所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl，并且取代基 R^2 中的一个或多个可以部分被卤素取代，所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl，和 / 或部分被 -OH、 $-OR'$ 、-CN、 $-N(R')_2$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-NO_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 取代，其中 R^2 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下基团的原子和 / 或原子基团代替： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR' -$ 、 $-SO_2NR' -$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR' -$ 、 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R' -$ ，其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和的 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代的或取代的苯基，以及 X 各自独立地为卤素；

脲鎓阳离子，其符合式 (5)



其中

R^3 至 R^7 各自彼此独立地表示

H，其中 R^5 不包括 H，

具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基，

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基，

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基，

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基，其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代，其中取代基 R^3 至 R^7 中的一个或两个可以完全被卤素取代，所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl，并且取代基 R^3 至 R^7 中的一个或多个可以部分被卤素取代，所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl，和 / 或部分被 -OH、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、-CN、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ 取代，其中 R^3 至 R^7 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替： $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR' -$ 、 $-SO_2NR' -$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR' -$ 、 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R' -$ ，其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和的 C_3- 至

C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

硫脲鎗阳离子,其符合式(6)



其中

R³ 至 R⁷ 各自彼此独立地表示

H, 其中 R⁵ 不包括 H,

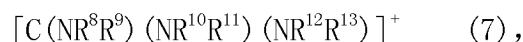
具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,其中取代基 R³ 至 R⁷ 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl, 并且取代基 R³ 至 R⁷ 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl, 和 / 或部分被 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代,其中 R³ 至 R⁷ 中的不在 α-位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-, 其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

胍鎗阳离子,其符合式(7)



其中

R⁸ 至 R¹³ 各自彼此独立地表示

H、-CN、N(R')₂、-OR',

具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

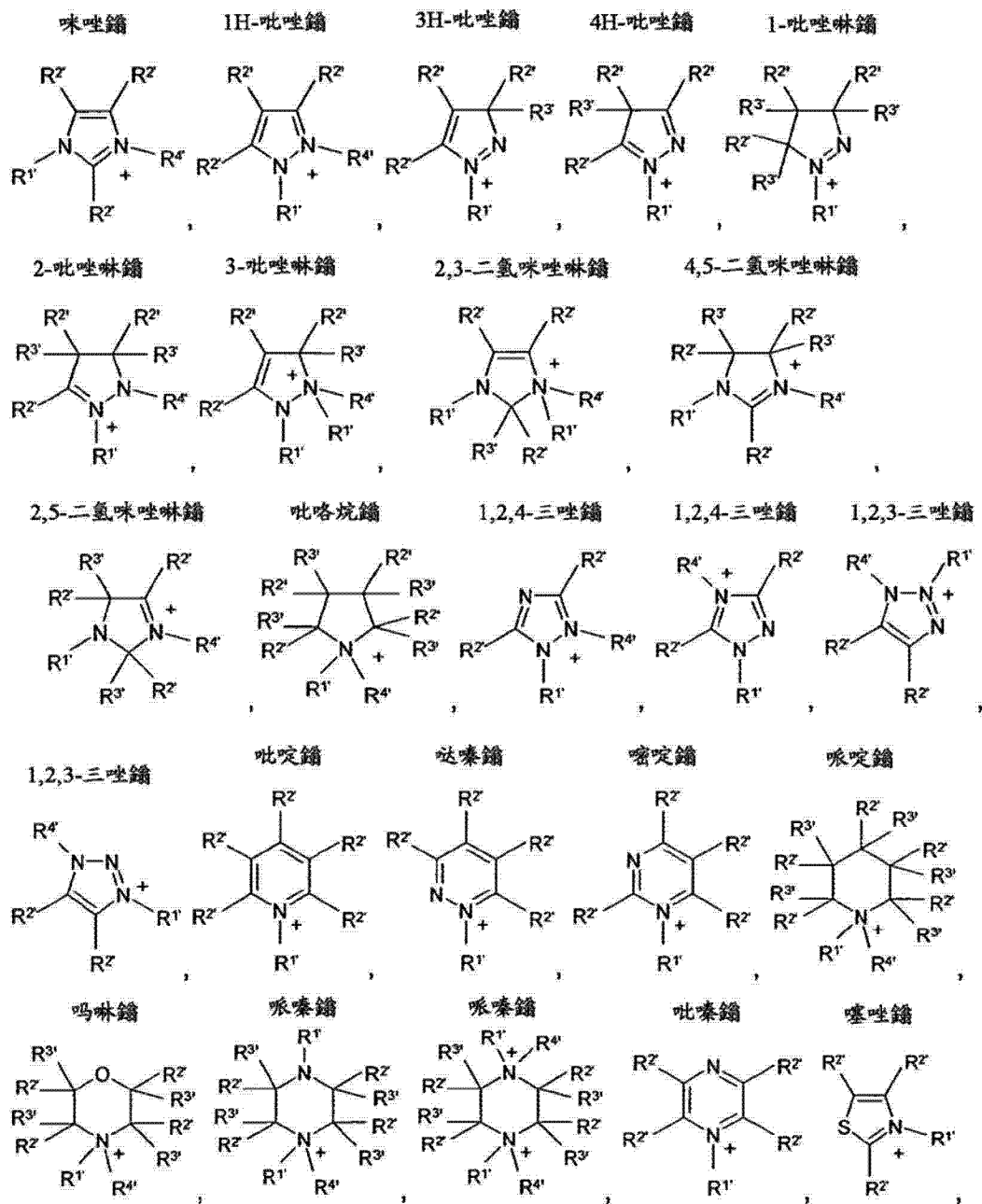
其中取代基 R⁸ 至 R¹³ 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl, 并且取代基 R⁸ 至 R¹³ 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl, 和 / 或部分被 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代,其中 R⁸ 至 R¹³ 中的不在 α-位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R'O-、-C(O)NR'-、-SO₂NR'-、-OP(O)R'O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-, 其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

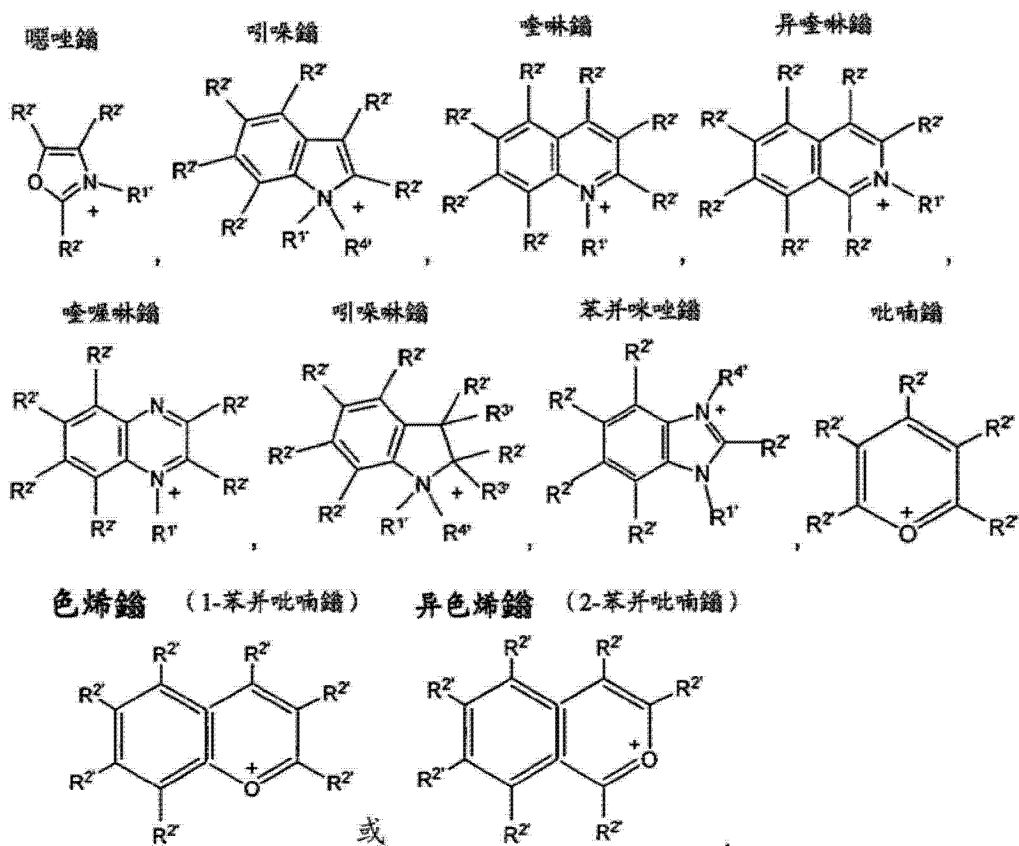
杂环阳离子,其符合式(8)

[HetN]^{z+} (8)

其中

HetN^{z+} 表示杂环阳离子,其选自基团





其中取代基

$R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 各自彼此独立地表示

H,

具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

饱和的、部分或完全不饱和的杂芳基、杂芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基或芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基,和

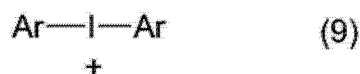
$R^{2'}$ 另外地表示 F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-P(O)(R')_2$ 、 $-P(O)(OR')_2$ 、 $-P(O)(N(R')_2)_2$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)X$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 和 / 或 NO_2 , 条件是 $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 在该情况下彼此独立地为 H 和 / 或具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

其中所述取代基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 / 或 $R^{4'}$ 一起可以形成环体系,

其中取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中的一个至三个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$,取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$,和 / 或部分被 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ 取代,但是其中 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不能同时完全被卤素取代,并且其中在取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中,不连接于杂原子的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下基团的原子和 / 或原子基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)$

$R' O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R'-$,

其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代的或取代的苯基, 和 X 各自独立地为卤素, 或碘鎓阳离子, 其符合式 (9)



其中

芳基 Ar 各自彼此独立地表示具有 6-30 个 C 原子的芳基, 其为未取代的或取代了至少具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基、 R^{1*} 、 NO_2 、 SR' 、 $N(R')_2$ 、CN 和 / 或卤素, 和

其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代的或取代的苯基, 和

其中 R^{1*} 各自独立地为未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基、饱和 C_3- 至 C_7- 环烷基、未取代的或取代的苯基

和卤素为 F、Cl、Br 或 I。

4. 用于制备根据权利要求 1 的式 I 所示的化合物的方法, 其中 $[Kt]^{z+}$ 为碱金属阳离子且 z 表示 1, 所述式 I 所示的化合物表示式 I-1 所示的化合物, 包括氢基 - 三氰基 - 硼酸钠和氢基 - 三氰基 - 硼酸钾,



所述方法包括在步骤 1 中, 式 II 所示的化合物



与碱金属 $[Me]$ 的反应,

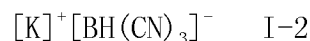
其中式 II 中的 $[Me^1]^+$ 表示碱金属阳离子, 其与碱金属 $[Me]$ 不同或相同, 导致形成式 III 所示的化合物



其中 $[Me]^+$ 表示碱金属的碱金属阳离子, 以及

包括在步骤 2 中, 由步骤 1 产生的式 III 所示的化合物的水解。

5. 用于制备根据权利要求 1 的式 I 所示的化合物的方法, 其中 $[Kt]^{z+}$ 为钾的阳离子, z 表示 1, 所述式 I 所示的化合物表示式 I-2 所示的化合物



所述方法包括式 IV 所示的化合物



其中 $[Me^2]^+$ 表示碱金属阳离子

与 $\{4KSCN+K_2[Zn(SCN)_4]\}$ 的反应以及从少量任选的副产物 $K[BH_2(CN)_2]$ 中的纯化。

6. 用于制备根据权利要求 1 的式 I 所示的化合物的方法, 在所述的式 I 所示的化合物中, $[Kt]^{z+}$ 为碱金属阳离子且 z 表示 1, 所述方法包括式 II 所示的化合物



与强碱的反应, 所述强碱优选碱金属氢氧化物、碱金属胺化物、取代的酰胺或碱金属乙

醇化物,其中式 II 中的 $[Me]^+$ 表示碱金属阳离子,其与碱金属氢氧化物、碱金属胺化物或碱金属乙醇化物的碱金属阳离子不同或相同。

7. 用于制备根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 所示的化合物的方法,在所述式 I 所示的化合物中, $[Kt]^{z+}$ 是不同于在起始材料中使用的碱金属阳离子的另一种阳离子, z 表示 1、2、3 或 4,所述方法包括氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾和氢基-三氰基-硼酸银的盐交换反应,其特征在于式 I-1 所示的碱金属盐



其中 $[Me]^+$ 为碱金属阳离子或 $H[BH(CN)_3]$,与式 V 所示的化合物反应

$KtA \rightarrow V$,

其中

Kt 具有不同于式 I-1 所示的化合物的碱金属阳离子或 H^+ 的有机阳离子或无机阳离子的含义,和

A 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $[HF_2]^-$ 、 $[CN]^-$ 、 $[SCN]^-$ 、 $[R_1COO]^-$ 、 $[R_1OC(O)O]^-$ 、 $[R_1SO_3]^-$ 、 $[R_2COO]^-$ 、 $[R_2SO_3]^-$ 、 $[R_1OSO_3]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[SO_4]^{2-}$ 、 $[HSO_4]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[(R_2)_2P(O)O]^-$ 、 $[R_2P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)_2P(O)O]^-$ 、 $[(R_1O)P(O)O_2]^{2-}$ 、 $[(R_1O)R_1P(O)O]^-$ 、甲苯磺酸盐、丙二酸盐,其可以被具有 1-4 个 C 原子的直链或支链烷基、 $[HOCO_2]^-$ 或 $[CO_3]^{2-}$ 取代,条件是 $[SO_4]^{2-}$ 和 $[CO_3]^{2-}$ 仅用于合成具有不同于式 I-1 所示的化合物的碱金属阳离子的另一种金属阳离子的式 I 所示的化合物,

其中 R_1 各自彼此独立地为具有 1-12 个 C 原子的直链或支链烷基,和

R_2 各自彼此独立地为具有 1-12 个 C 原子的直链或支链全氟化的烷基,其中应在盐 KtA 的式中考考虑电中性。

8. 电解质组合物,其包括至少一种根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 所示的化合物。

9. 电化学和 / 或光电器件,其包括根据权利要求 7 的电解质组合物。

10. 根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 所示的化合物作为用于化学反应的介质,作为催化剂和 / 或作为在催化过程中的介质,作为导电盐,作为用于在电化学电池中的应用的电解质的组分,作为用于电化学过程的支持电解质的组分,作为表面活性剂,作为相转移催化剂,作为训练剂,作为提取剂;作为抗静电添加剂,作为增塑剂;作为传热介质,作为用于膜和纺织材料的改性剂;作为润滑剂,作为润滑剂组合物或另一种工程流体的添加剂;作为液压流体或作为液压流体的添加剂的用途,在式 I 所示的化合物中 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子或 H^+ , z 为 1、2、3 或 4。

11. 根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 所示的化合物作为阳离子聚合引发剂、光聚合引发剂或光酸产生剂的用途,在所述式 I 所示的化合物中 $[Kt]^{z+}$ 为式 (2)、(5)、(6)、(9) 的阳离子、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1- 苯并吡喃鎓或 2- 苯并吡喃鎓。

12. 式 I-1 所示的化合物



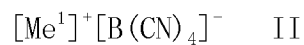
在用于合成根据权利要求 1-3 中一项或多项的式 I 所示的化合物中的用途,在所述式 I-1 所示的化合物中 $[Me]^+$ 为碱金属阳离子,包括氢基-三氰基-硼酸钠和氢基-三氰基-硼酸钾,在所述式 I 所示的化合物中 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子并且 z 为 1、2、3 或 4。

13. 式 III 所示的化合物



其中 $[\text{Me}]^+$ 表示碱金属阳离子。

14. 用于制备根据权利要求 12 的式 III 所示的化合物的方法, 包括式 II 所示的化合物



与碱金属 $[\text{Me}^1]$ 的反应, 其中 $[\text{Me}^1]^+$ 表示碱金属阳离子, 其中所述碱金属 $[\text{Me}^1]$ 和碱金属阳离子 $[\text{Me}^1]^+$ 是相同的或不同的。

15. 根据权利要求 12 的化合物用于在化学物质中引入 $\text{B}(\text{CN})_3^-$ 基团的用途。

含有氢基 - 三氰基 - 硼酸根阴离子的化合物

[0001] 本发明涉及含有氢基 - 三氰基 - 硼酸根阴离子的化合物,其制备和其用途,特别是作为用于电化学或光电器件的电解质组合物的部分。

[0002] 根据本发明的盐可以一方面用于离子液体的合成,另一方面所述盐可以本身用作离子液体。

[0003] 离子液体或液体盐是由有机阳离子和一般的无机阴离子组成的离子种类。它们不含有任何中性分子并通常具有 373K 以下的熔点。

[0004] 离子液体的领域是因潜在的应用是多种多样而成为目前集中研究的主题。离子液体的综述为,例如, R. Sheldon "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun., 2001, 2399-2407 ; M. J. Earle, K. R. Seddon "Ionic liquids. Green solvent for the future", Pure Appl. Chem., 72 (2000), 1391-1398 ; P. Wasserscheid, W. Keim "Ionische Flüssigkeiten neue **Lösungen** für die **Übergangsmetallkatalyse**" "[Ionic Liquids Novel Solutions for Transition-Metal Catalysis], Angew. Chem., 112 (2000), 3926-3945 ; T. Welton "Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis", Chem. Rev., 92 (1999), 2071-2083 或 R. Hagiwara, Ya. Ito "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", J. Fluorine Chem., 105 (2000), 221-227。

[0005] 离子液体的特性(例如熔点、热稳定性和电化学稳定性、粘度)受到阴离子性质的强烈影响。

[0006] E. Bernhardt 等人, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 560, E. Bernhardt 等人, Chem. Eur. J. 2001, 7, 4696 和 E. Bernhardt 等人, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1229 公开了新型化学和电化学稳定的硼酸根阴离子 $[B(CN)_4]^-$ 、 $[F_xB(CN)_{4-x}]^-$, 其中 $x=1$ 至 3, 和 $[B(CF_3)_4]^-$ 。

[0007] EP1205480A1 描述了四氟烷基硼酸盐及其作为导电盐或离子液体的用途。

[0008] 从 Zhang Y. 和 Shreeve J. M., Angew. Chem. 2011, 第 123 卷, 第 965-967 页了解到具有二氢基 - 三氰基 - 硼酸根阴离子与有机阳离子的化合物,所述有机阳离子如 N, N- 二甲基 - N- 丁基 - 胂、N, N- 二甲基 - N- 烯丙基 - 胂、3- 烯丙基 - 1- 甲基咪唑鎓、N- 丁基吡啶鎓、N- 烯丙基吡啶鎓、N- 丁基 - N- 甲基 - 吡咯烷鎓、N- 烯丙基 - N- 甲基吡咯烷鎓、1- 丁基 - 3- 甲基三唑鎓或 1- 烯丙基 - 3- 甲基三唑鎓。上述有机盐是通过与 $Ag[BH_2(CN)_2]$ 的阴离子交换反应合成的。

[0009] 但是,银盐是昂贵的材料。它们是光敏的、热不非常稳定的,不是用于各种盐,特别是具有有机阳离子的盐的工业规模生产和由此形成离子液体的有用的起始材料。

[0010] 本发明的目的是提供新型的、热和电化学稳定的供选择的化合物,其可以用于离子液体的合成或用作离子液体或用作导电盐,并且对于离子液体的合成或作为离子液体或有机盐用于电化学或光电器件中的应用是特别有用的。此外,本发明的目的是提供用于制备该供选择的盐的方法,所述盐尤其是如下所述的式 I 所示的化合物,其可以在工业规模上以经济的方式生产。

[0011] 目的是通过根据本发明的具有氢基-三氰基-硼酸根阴离子的式 I 所示的盐以及所述的用于其制备的方法来实现的。

[0012] 因此,本发明涉及式 I 所述的化合物

[0013] $[Kt]^{z+} [BH(CN)_3]^-$ I

[0014] 其中 $[Kt]^{z+}$ 表示无机或有机阳离子并且 z 为 1、2、3 或 4,其中不包括氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾、氢基-三氰基-硼酸银和 $[(\text{苯基})_3P=N=N-P(\text{苯基})_3]$ 氢基-三氰基-硼酸盐。

[0015] 术语三氰基-氢基硼酸盐用于说明书中,相当于三氰基-一氢基硼酸盐、氢基-三氰基硼酸盐或一氢基三氰基硼酸盐。

[0016] CN1772728A 描述了通过还原硝基苯用于制备 N-苯基羟胺衍生物的方法,其中还原剂被描述为硼氢化钠、硼氢化钾、氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾、硒氢化钠或硒氢化钾。氢基-三氰基-硼酸钠或氢基-三氰基-硼酸钾的合成在该引用中未提及。

[0017] B. Györi 等人的 Journal of Organometallic Chemistry, 255, 1983, 17-28 描述了三异氰基硼氢化钠在沸腾的正二丁醚中异构化(与 0.5mol 的二氧六环加合)成氢基-三氰基-硼酸钠,以及通过氢基-三氰基硼酸钠与硝酸银的水溶液的反应制备氢基-三氰基-硼酸银。

[0018] H. Yao 等人的 Inorg. Chem. 2005, 44, 6256-6264 描述了通过在 Me_2S 中的 $Me_2S \cdot BHBr_2$ 与在 Me_2S 中的 $AgCN$ 的反应合成三异氰基硼氢化银($Ag[HB(CN)_3]$)。在该引用中,缩写 Me 是指甲基。粗制材料在复分解反应中与 $PPNCl$ 反应,形成 $[(\text{苯基})_3P=N=N-P(\text{苯基})_3]$ 三异氰基硼氢化物($PPN[HB(CN)_3]$),其随后在沸腾的正丁醚中异构化成 $[(\text{苯基})_3P=N=N-P(\text{苯基})_3]$ 氢基-三氰基-硼酸盐。

[0019] 阳离子 $[Kt]^{z+}$ 可以是无机的,特别是金属阳离子、 H^+ 或 NO^+ 。金属阳离子可以包括来自元素周期表的 1 族到 12 族的金属。

[0020] 优选的金属阳离子为金属阳离子,如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ , 或 Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{+3} 、 Yb^{+3} 、 La^{+3} 、 Sc^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Nd^{+3} 、 Tb^{+3} 、 Sm^{+3} 或配合(含有配体)金属阳离子,其包括稀土金属、过渡金属或贵金属如铯、钪、铟、钼、铂、钨、钴、镍、铁、铬、钼、钨、钒、钛、锆、铪、钽、铀、金,其中氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾或氢基-三氰基-硼酸银排除在本发明的化合物的范围内,但仍包括在上述用于制备的方法中。碱金属优选地为锂,其优选地用作导电盐和/或用于电池、电容器、传感器或用于电化学方法应用中的电解质的组分,和钠或钾,其优选地用于合成如上下文所述的式 I 所示的化合物,其中阳离子 $[Kt]^{z+}$ 为除了使用的钠或使用的钾以外的阳离子,尤其优选用于式 I 所示的化合物,其中阳离子 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子。

[0021] 如果 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子,那么所述有机阳离子优选地选自碘鎓、三苯甲基鎓、硫鎓、氧鎓、铵、磷鎓、脲鎓, 硫脲鎓、胍鎓阳离子或杂环阳离子。

[0022] 有机阳离子的实例还有荷电度为 4 (意思是 z 表示 4) 的多铵离子。

[0023] 优选的式 I 所示的化合物为化合物,其中

[0024] Kt^{z+} 表示选自 H^+ 、 NO^+ 、 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Y^{+3} 、 Yb^{+3} 、 La^{+3} 、 Sc^{+3} 、 Ce^{+3} 、 Nd^{+3} 、 Tb^{+3} 、 Sm^{+3} 的无机阳离子或配合(含有配体)金属阳离子,所述配合金属阳离子包括稀土金属、过渡金属或贵金属,如铯、钪、铟、钼、铂、钨、钴、镍、铁、铬、钼、钨、钒、钛、锆、铪、钽、铀、金,

[0025] 或选自以下的有机阳离子

[0026] 三苯甲基鎏阳离子,其中苯基可以被具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基和具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的炔基取代,

[0027] 式(1)所示的氧鎏阳离子或式(2)所示的硫鎏阳离子

[0028] $[(R^o)_3O]^+$ (1)

[0029] $[(R^o)_3S]^+$ (2),

[0030] 其中 R^o 各自彼此独立地表示具有 1-8 个 C 原子的直链或支链烷基、未取代苯基或被 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、 CN 或卤素取代的苯基,在式(2)所示的硫鎏阳离子的情况下另外地各自独立地表示 $(R''')_2N$,并且 R' 彼此独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1 -至 C_{18} -烷基、饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代的或取代的苯基, R^{1*} 彼此独立地为未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1 -至 C_{18} -烷基、饱和 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 R''' 彼此独立地为直链或支链 C_1 至 C_6 烷基;

[0031] 铵阳离子,其符合式(3)

[0032] $[NR_4]^+$ (3),

[0033] 其中

[0034] R 在每种情况下,彼此独立地表示

[0035] H、 OR' 、 $N(R')_2$,条件是式(3)中最多一个 R 为 OR' 或 $N(R')_2$,

[0036] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0037] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0038] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0039] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0040] 其中 R 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、 $-OR'$ 、 $-CN$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-NO_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 取代,其中 R 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)R'O-$ 、 $-P(O)(N(R')_2)NR'-$ 、 $-P(R')_2=N-$ 或 $-P(O)R'-$,其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1 -至 C_{18} -烷基、饱和的 C_3 -至 C_7 -环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

[0041] 磷鎏阳离子,其符合式(4)

[0042] $[P(R^2)_4]^+$ (4)

[0043] 其中

[0044] R^2 在每种情况下,彼此独立地表示

[0045] H、 OR' 或 $N(R')_2$,

[0046] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0047] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0048] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0049] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0050] 其中 R^2 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R^2 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、-OR'、-CN、-N(R')₂、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-NO₂、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R' 取代,其中 R^2 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R' O-、-C(O)NR' -、-SO₂NR' -、-OP(O)R' O-、-P(O)(N(R')₂)NR' -、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R' -,其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

[0051] 脲鎗阳离子,其符合式(5)

[0052] $[C(NR^3R^4)(OR^5)(NR^6R^7)]^+$ (5),

[0053] 其中

[0054] R^3 至 R^7 各自彼此独立地表示

[0055] H,其中 R^5 不包括 H,

[0056] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0057] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0058] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0059] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0060] 其中取代基 R^3 至 R^7 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R^3 至 R^7 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代,其中 R^3 至 R^7 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R' O-、-C(O)NR' -、-SO₂NR' -、-OP(O)R' O-、-P(O)(N(R')₂)NR' -、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R' -,其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

[0061] 硫脲鎗阳离子,其符合式(6)

[0062] $[C(NR^3R^4)(SR^5)(NR^6R^7)]^+$ (6),

[0063] 其中

[0064] R^3 至 R^7 各自彼此独立地表示

[0065] H,其中 R^5 不包括 H,

[0066] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0067] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0068] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0069] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0070] 其中取代基 R^3 至 R^7 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R^3 至 R^7 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代,其中 R^3 至 R^7 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R' O-、-C(O)NR' -、-SO₂NR' -、-OP(O)R' O-、-P(O)(N(R')₂)NR' -、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R' -,其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

[0071] 胍鎓阳离子,其符合式(7)

[0072] $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ (7),

[0073] 其中

[0074] R^8 至 R^{13} 各自彼此独立地表示

[0075] H、-CN、N(R')₂、-OR',

[0076] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0077] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0078] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0079] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0080] 其中取代基 R^8 至 R^{13} 中的一个或两个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,并且取代基 R^8 至 R^{13} 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 -F 和 / 或 -Cl,和 / 或部分被 -OH、-OR'、-N(R')₂、-CN、-C(O)OH、-C(O)OR'、-C(O)R'、-C(O)N(R')₂、-SO₂N(R')₂、-C(O)X、-SO₂OH、-SO₂X、-SR'、-S(O)R'、-SO₂R'、-NO₂ 取代,其中 R^8 至 R^{13} 中的不在 α -位的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下的原子和 / 或原子基团代替:-O-、-S-、-S(O)-、-SO₂-、-SO₂O-、-C(O)-、-C(O)O-、-N⁺(R')₂-、-P(O)R' O-、-C(O)NR' -、-SO₂NR' -、-OP(O)R' O-、-P(O)(N(R')₂)NR' -、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R' -,其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁-至 C₁₈-烷基、饱和的 C₃-至 C₇-环烷基、未取代的或取代的苯基,以及 X 各自独立地为卤素;

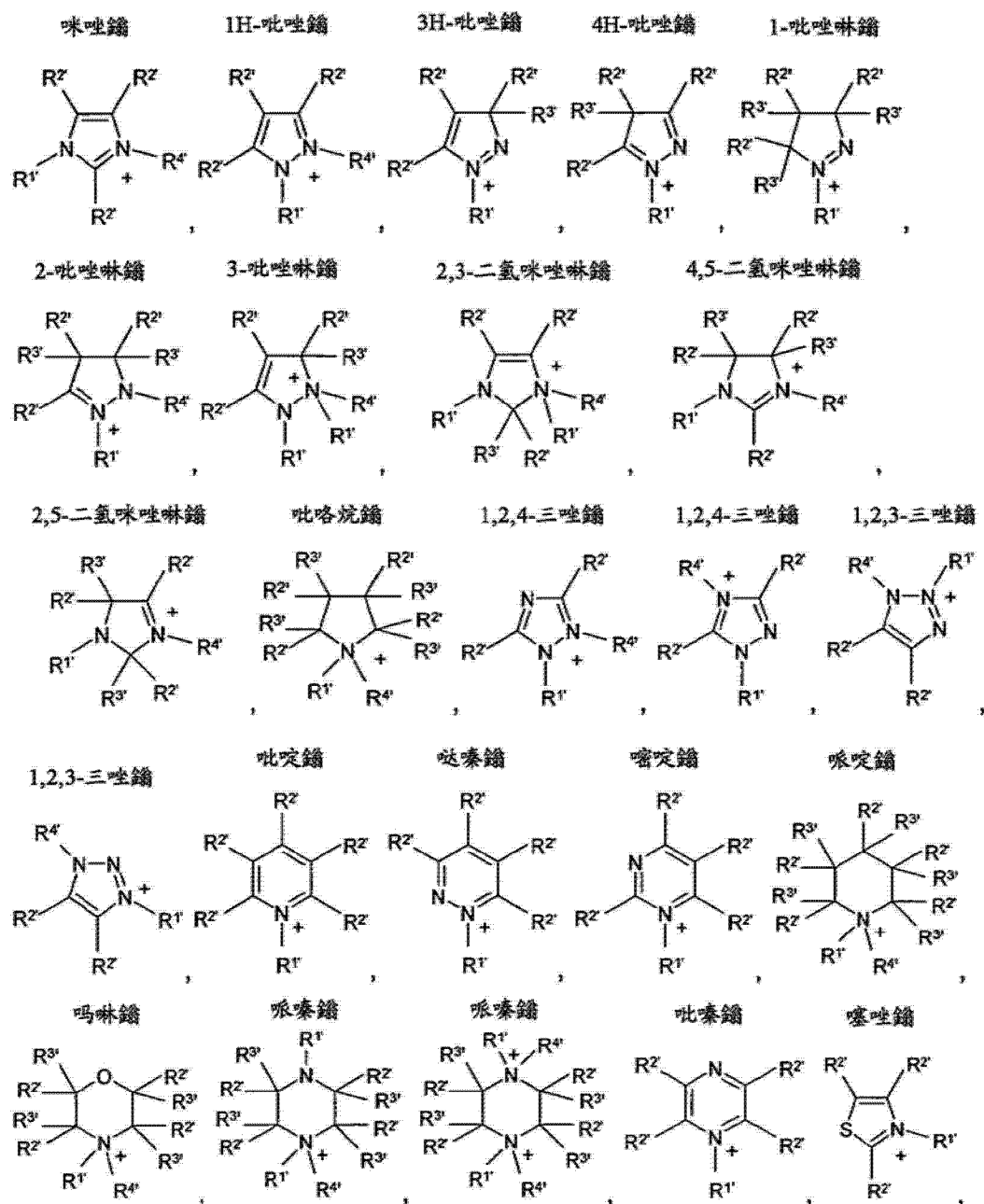
[0081] 杂环阳离子,其符合式(8)

[0082] $[HetN]^{z+}$ (8)

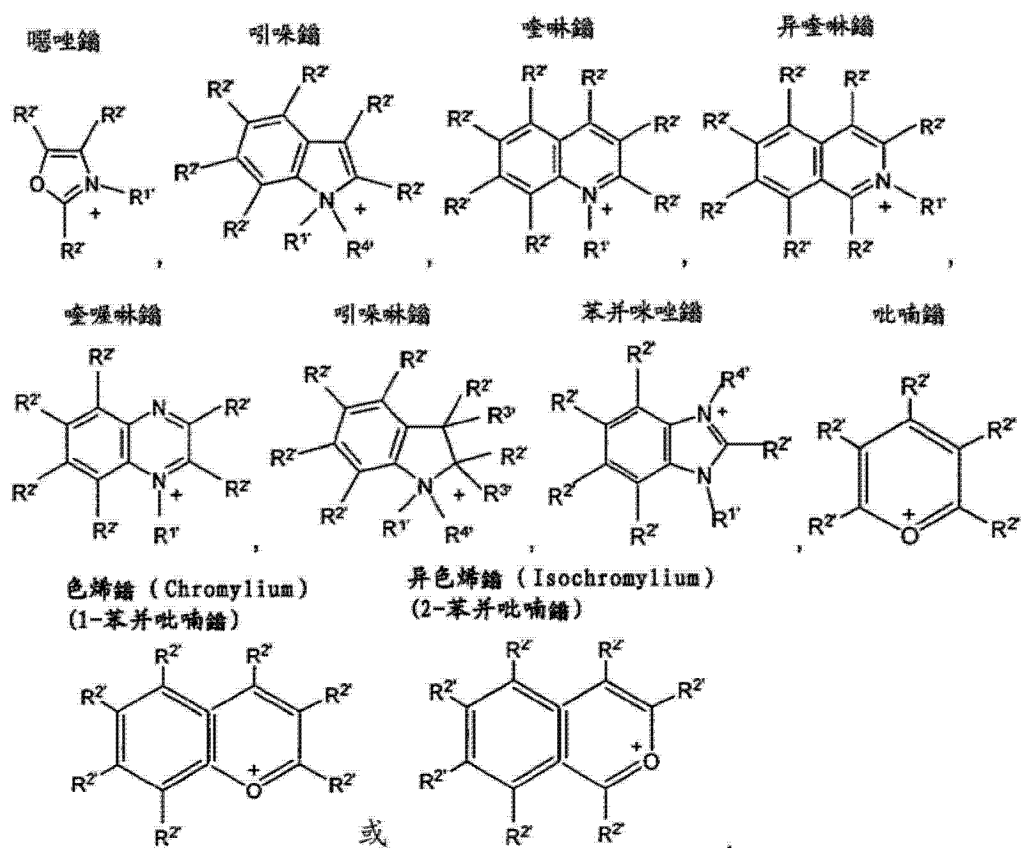
[0083] 其中

[0084] HetN^{z+} 表示杂环阳离子,其选自基团

[0085]



[0086]



[0087] 其中取代基

[0088] $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 各自彼此独立地表示

[0089] H,

[0090] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0091] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0092] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,

[0093] 具有 3-7 个 C 原子的饱和的、部分或完全不饱和的环烷基,其可以被具有 1-6 个 C 原子的直链或支链烷基取代,

[0094] 饱和的、部分或完全不饱和的杂芳基、杂芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基或芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基,和

[0095] $R^{2'}$ 另外地表示 F、Cl、Br、I、 $-CN$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-P(O)(R')_2$ 、 $-P(O)(OR')_2$ 、 $-P(O)(N(R')_2)_2$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)X$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 和 / 或 NO_2 , 条件是 $R^{1'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 在该情况下彼此独立地为 H 和 / 或具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,

[0096] 其中所述取代基 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 和 / 或 $R^{4'}$ 一起可以形成环体系,

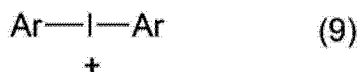
[0097] 其中取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中的一个至三个可以完全被卤素取代,所述卤素特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$, 取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中的一个或多个可以部分被卤素取代,所述卤素特别是 $-F$ 和 / 或 $-Cl$, 和 / 或部分被 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ 取代,但是其中 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不能同时完全被卤素取代,并且其中在取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中,不连接于杂原子的一个或两个不相邻的碳原子可以被选自以下基团的原子和 / 或原子基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+(R')_2-$ 、 $-P(O)R'O-$ 、 $-C(O)NR'-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-OP(O)$

R' O-、-P(O)(N(R')₂)NR'-、-P(R')₂=N- 或 -P(O)R'-,

[0098] 其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁- 至 C₁₈- 烷基、饱和 C₃- 至 C₇- 环烷基、未取代的或取代的苯基,和 X 各自独立地为卤素,或

[0099] 碘鎓阳离子,其符合式(9)

[0100]



[0101] 其中

[0102] 芳基 Ar 各自彼此独立地表示具有 6-30 个 C 原子的芳基,其为未取代的或取代了至少具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基、具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基、R^{1*}、NO₂、SR'、N(R')₂、CN 和 / 或卤素,和

[0103] 其中 R' 各自独立地为 H、未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁- 至 C₁₈- 烷基、饱和 C₃- 至 C₇- 环烷基、未取代的或取代的苯基,和

[0104] 其中 R^{1*} 各自独立地为未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C₁- 至 C₁₈- 烷基、饱和 C₃- 至 C₇- 环烷基、未取代的或取代的苯基

[0105] 和卤素为 F、Cl、Br 或 I。

[0106] 卤素优选地为 F、Cl 或 Br,特别优选 F 或 Cl。

[0107] 具有有机阳离子的式 I 所示的化合物具有低粘度。一些粘度甚至比具有相同有机阳离子的相应的四氰基硼酸盐更低。例如,1- 乙基 -3- 甲基 - 咪唑鎓四氰基硼酸盐(emim TCB) 具有 22mPas 的动态粘度(在 20℃ 下),而相应的 1- 乙基 -3- 甲基 - 咪唑鎓氢基 - 三氰基 - 硼酸盐具有 12.2mPas 的粘度(在 20℃ 下)。此外,这样的化合物的热稳定性比具有有机阳离子和二氢基 - 二氰基 - 硼酸根阴离子或二氟二氰基硼酸根阴离子的化合物更高。例如,emim 二氟 - 二氰基硼酸盐具有高达 160℃ 的热稳定性,emim 二氢基 - 二氰基 - 硼酸盐显示高达 230℃ 的热稳定性,emim 氢基 - 三氰基硼酸盐具有高达 277℃ 的热稳定性,这与 emimTCB 的稳定性相当。与具有四氰基硼酸根阴离子的化合物相比,使用氢代替一个氰基对式 I 所示的化合物的粘度的正面影响的意想不到的。与能够有效离域硼酸根阴离子的负电荷的吸电子基团如氟、全氟烷基或氰基相比,氢实际上不参与硼酸根阴离子的稳定化。将一个氢原子引入到硼应当提高三氰基 - 氢基硼酸根阴离子的配位能力,造成具有该阴离子的离子液体的粘度升高。但是实验结果与理论观点完全相反。不受该理论的束缚,将一个氢原子引入到硼似乎破坏四氰基 - 硼酸根阴离子的对称性,导致离子液体粘度的显著下降。

[0108] 式 I 所示的化合物的另一个优点是它们可以由市售的起始材料通过简单的反应方案制备。

[0109] [(R⁰)₃O]⁺ 阳离子(式(1))的 R⁰ 优选地为具有 1-8 个 C 原子的直链烷基,优选地具有 1-4 个 C 原子,特别是甲基或乙基,非常特别优选乙基。

[0110] [(R⁰)₃S]⁺ 阳离子(式(2))的 R⁰ 优选地为具有 1-8 个 C 原子的直链烷基,优选地具有 1-4 个 C 原子,特别是甲基或乙基,非常特别优选乙基。该定义优选地针对作为电解质的组分的技术应用。

[0111] 如果选择硫鎓阳离子连同本发明的阴离子作为阳离子聚合引发剂、光聚合引发剂

或光酸产生剂,那么式(2)所示的硫鎓阳离子中的至少一个取代基 R^0 优选地为苯基或取代苯基。特别优选地,对于该应用,式(2)中的所有取代基 R^0 各自独立地为苯基和/或取代了 SR' 的苯基,其中 R' 具有如前所述的含义。

[0112] 针对该应用的优选的式(2)所示的阳离子为三苯基硫鎓、二苯基甲苯基硫鎓、二苯基乙基硫鎓、二苯基-2,2,2-三氟乙基硫鎓、二苯基-2-乙氧基-乙基硫鎓、二苯基-2-氯乙基硫鎓、二苯基-3-溴丙基硫鎓、二苯基-3-氯丙基硫鎓、二苯基-3-氰基丙基硫鎓、二苯基烯丙基硫鎓、二苯基-4-戊烯基硫鎓、二苯基炔丙基硫鎓、二苯基苄基硫鎓、二苯基(对氰基苄基)硫鎓、二苯基(对甲基苄基)硫鎓、二苯基(对苯基硫代苄基)硫鎓、二苯基(3,3-二氰基-2-苯基-2-丙烯基)硫鎓、二苯基(对甲基苯甲酰甲基)硫鎓、二苯基(乙基羧基)甲基硫鎓、二苯基(正辛基)硫鎓、二苯基(正十八烷基)硫鎓、二苯基(ω -羧基十三烷基)硫鎓、二苯基(3-氧基丙基)硫鎓、二苯基(ω -羧基十二烷基)硫鎓、二己基-苯基硫鎓、二甲苯基苯基硫鎓、三甲苯基硫鎓、间或对(叔丁基)苯基-二苯基硫鎓、间或对甲氧基苯基-二苯基硫鎓、间或对-CN-苯基-二苯基硫鎓、间或对 $C_6H_{13}S$ -苯基-二苯基硫鎓、间或对 $-C_6H_5S$ -苯基-二苯基硫鎓、三(对甲氧基苯基)硫鎓、三[4-(4-乙酰基-苯基磺酰基)苯基]硫鎓、三(4-叔丁基苯基)硫鎓。

[0113] 出于本发明的目的,完全不饱和的环烷基取代基也指芳香取代基。

[0114] 根据本发明,式(3)至(7)所示的化合物的合适的取代基 R 和 R^2 至 R^{13} 优选地为: H , C_1 -至 C_{20} -,特别是 C_1 -至 C_{14} -烷基,和饱和或不饱和的,即还有芳香的, C_3 -至 C_7 -环烷基,其可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代,特别是苯基,其可以被 C_1 -至 C_6 -烷基取代。

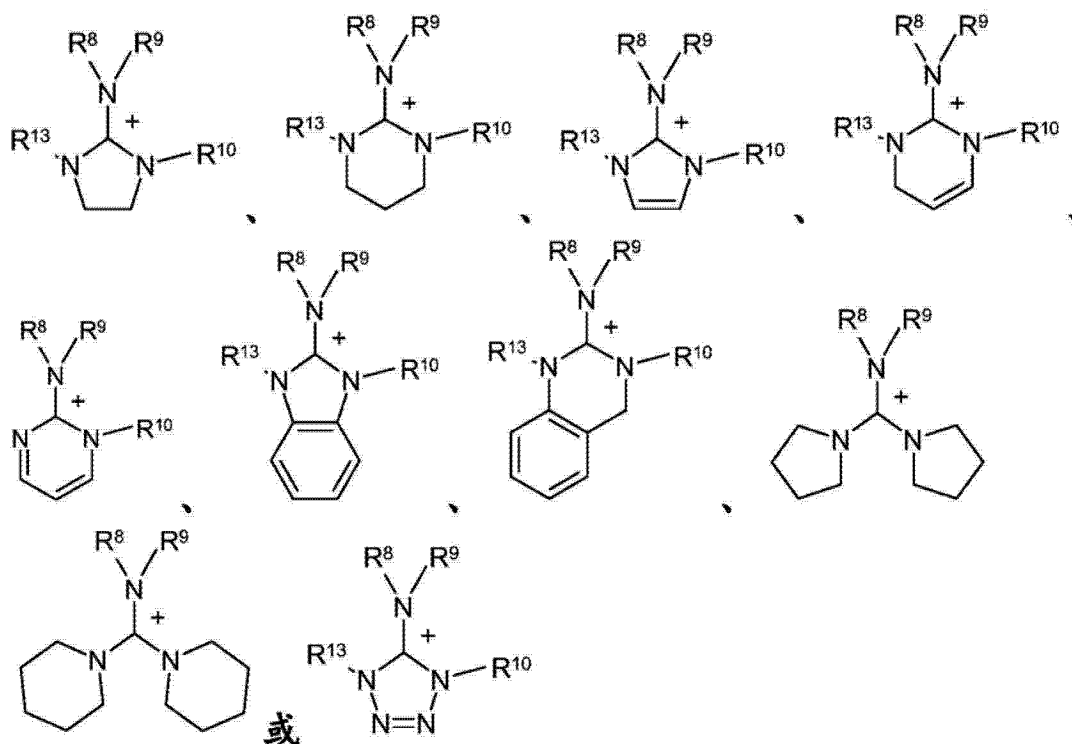
[0115] 在式(3)或(4)所示的化合物中的取代基 R 和 R^2 可以是相同的或不同的。取代基 R 和 R^2 优选地是不同的。

[0116] 取代基 R 和 R^2 特别地优选地为甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、仲丁基、戊基、己基、辛基、癸基或十四烷基。

[0117] 胍鎓阳离子 $[C(NR^8R^9)(NR^{10}R^{11})(NR^{12}R^{13})]^+$ 的高达四个取代基还可以以这样的方式成对结合以形成单环、双环或多环阳离子。

[0118] 在不限制普遍性的情况下,这样的胍鎓阳离子的实例为:

[0119]



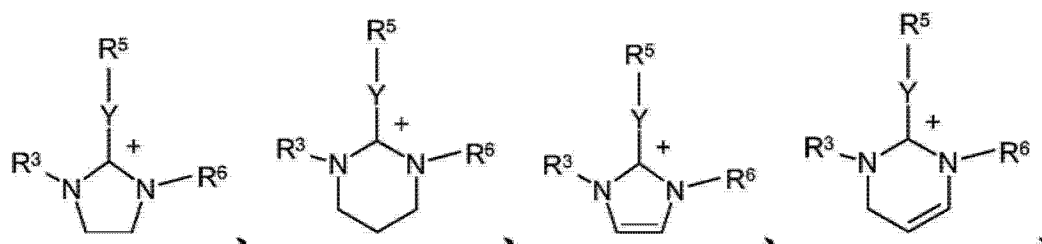
[0120] 其中取代基 R^8 至 R^{10} 和 R^{13} 可以具有上述含义或特别优选的含义。

[0121] 如果需要, 上述胍鎓阳离子的碳环或杂环还可以被直链或支链 C_1 -至 C_6 -烷基、直链或支链 C_1 -至 C_6 -烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直链或支链 C_1 - C_6 -烷氧基、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、取代或未取代的苯基或未取代的或取代的杂环取代, 其中 X 和 R' 具有上述含义。

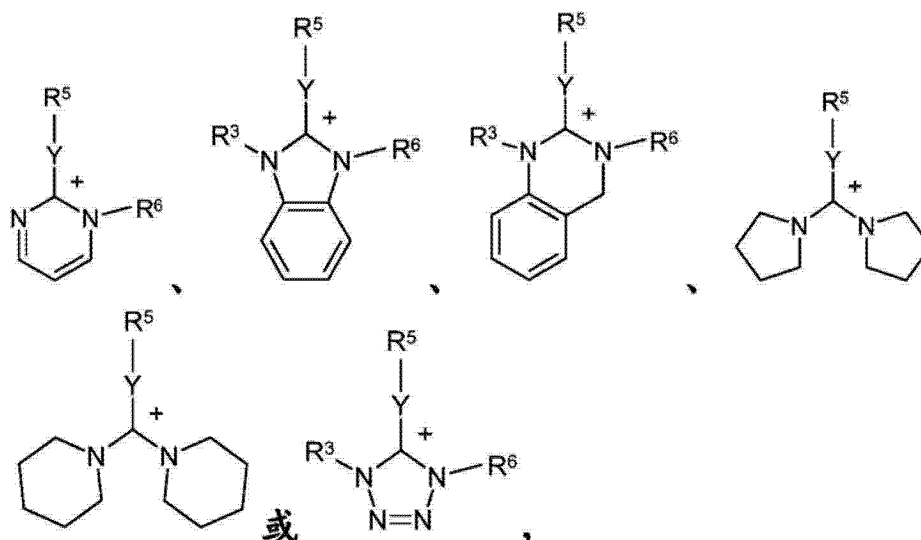
[0122] 脲鎓阳离子 $[C(NR^3R^4)(OR^5)(NR^6R^7)]^+$ 或硫脲鎓阳离子 $[C(NR^3R^4)(SR^5)(NR^6R^7)]^+$ 的高达四个取代基还可以以这样的方式成对结合以形成单环、双环或多环阳离子。

[0123] 在不限制普遍性的情况下, 这样的阳离子的实例如下所示, 其中 $Y=O$ 或 S :

[0124]



[0125]



[0126] 其中取代基 R^3 、 R^5 和 R^6 可以具有上述含义或特别优选的含义。

[0127] 如果需要,上述阳离子的碳环或杂环还可以被直链或支链 C_1 -至 C_6 -烷基、直链或支链 C_1 -至 C_6 -烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 OH 、直链或支链 C_1 - C_6 -烷氧基、 $-N(R')_2$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SO_3H$ 、取代或未取代的苯基或者未取代的或取代的杂环取代,其中 X 和 R' 具有上述含义。

[0128] 取代基 R^3 至 R^{13} 各自彼此独立地优选地为具有 1 至 16 个 C 原子的直链或支链烷基。式(5)至(7)所示的化合物中的取代基 R^3 和 R^4 、 R^6 和 R^7 、 R^8 和 R^9 、 R^{10} 和 R^{11} 和 R^{12} 和 R^{13} 可以是相同的不同的。 R^3 至 R^{13} 特别优选地各自彼此独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、苯基、己基或环己基,非常特别地优选地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基或己基。

[0129] 根据本发明,式(8)所示的化合物的合适的取代基 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 各自彼此独立地优选地为,

[0130] H ,

[0131] 具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基,其任选地可以是氟化的或全氟化的,

[0132] 具有 2 至 20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,其任选地可以是氟化的,

[0133] 具有 2 至 20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,其任选地可以是氟化的,或

[0134] 具有 2 至 8 个 C 原子的直链或支链烷氧基烷基,

[0135] 假定 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不同时是全氟化的。

[0136] 取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 各自彼此独立地特别地优选为具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基,其任选地可以是氟化的或全氟化的,或具有 2 至 8 个 C 原子的直链或支链烷氧基烷基,假定 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 不同时是全氟化的。

[0137] 取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 各自彼此独立地特别地优选为甲基、乙基、烯丙基,异丙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正辛基、正癸基、环己基、甲氧基乙基、甲氧基甲基、乙氧基乙基、乙氧基甲基、苯基或苄基。它们非常特别地优选为甲基、乙基、丙基、正丁基或

甲氧基乙基。在吡咯烷鎓、哌啶鎓或咪唑啉化合物中,两个取代基 $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 优选地是不同的。

[0138] 根据本发明,式(8)所示的化合物的合适的取代基 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 特别地优选为:H;直链或支链 C_1- 至 $C_{20}-$,特别是 C_1- 至 $C_{12}-$ 烷基;和饱和或不饱和的,即还有芳香的, C_3- 至 C_7- 环烷基,其可以被直链或支链 C_1- 至 C_6- 烷基取代,特别是苯基。

[0139] 在每种情况下,取代基 $R^{2'}$ 或 $R^{3'}$ 彼此独立地,特别是,H、甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、环己基、苯基或苄基。 $R^{2'}$ 为特别优选的H、甲基、乙基、异丙基、丙基、丁基或仲丁基。 $R^{3'}$ 特别优选地为H。 $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 非常特别地优选地为H。

[0140] 具有1-20个C原子的直链或支链烷基表示具有1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19或20个C原子的烷基,例如甲基、乙基、异丙基、正丙基、异丁基、正丁基、叔丁基、正戊基、1-、2-或3-甲基丁基、1,1-、1,2-或2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、正庚基、正辛基、乙基己基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十五烷基、正十六烷基、正十七烷基、正十八烷基、正十九烷基或二十烷基,其任选地可以是氟化的或全氟化的。术语“全氟化的”是指在给定的烷基中所有H原子被F原子取代。术语“氟化的”是指给定的烷基的至少一个H原子被F原子取代。

[0141] 其中还可以存在多个双键的具有2至20个C原子的直链或支链烯基为,例如烯丙基、2-或3-丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基,还有4-戊烯基、异戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、 $-C_9H_{17}$ 、 $-C_{10}H_{19}$ 至 $-C_{20}H_{39}$,优选地烯丙基、2-或3-丁烯基、异丁烯基、仲丁烯基,此外优选地4-戊烯基、异戊烯基或己烯基,其可以任选地为部分氟化的。

[0142] 其中还可以存在多个三键的具有2至20个C原子的直链或支链炔基,例如乙炔基、1-或2-丙炔基、2-或3-丁炔基,还有4-戊炔基、3-戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、 $-C_9H_{15}$ 、 $-C_{10}H_{17}$ 至 $-C_{20}H_{37}$,优选地乙炔基、1-或2-丙炔基、2-或3-丁炔基、4-戊炔基、3-戊炔基或己炔基,其可以任选地为部分氟化的。

[0143] 具有2至20个C原子的直链或支链烷氧基烷基为,例如,甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、1-甲氧基丙基、1-甲氧基-2-甲基-乙基、2-甲氧基-丙基、2-甲氧基-2-甲基-丙基、1-甲氧基丁基、1-甲氧基-2,2-二甲基-乙基、1-甲氧基-戊基、1-甲氧基己基、1-甲氧基-庚基、乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、1-乙氧基丙基、1-乙氧基-2-甲基-乙基、1-乙氧基丁基、1-乙氧基-2,2-二甲基-乙基、1-乙氧基戊基、1-乙氧基己基、1-乙氧基庚基、丙氧基甲基、1-丙氧基乙基、1-丙氧基丙基、1-丙氧基-2-甲基-乙基、1-丙氧基丁基、1-丙氧基-2,2-二甲基-乙基、1-丙氧基戊基、丁氧基甲基、1-丁氧基乙基、1-丁氧基丙基或1-丁氧基丁基。特别优选的是甲氧基甲基、1-甲氧基乙基、2-甲氧基-丙基、1-甲氧基丙基、2-甲氧基-2-甲基-丙基或1-甲氧基丁基。

[0144] 具有6至30个C原子的芳基表示具有6至30个C原子的芳基基团,并且为具有芳香离域电子的芳基,任选地被 R^{1*} 、OR'、 $N(R')$ 、CN、 NO_2 或卤素取代一次或多次。具有6至30个C原子,优选地具有6至24个C原子的芳基为,例如,1-、2-、3-、4-、5-或6-苯基,1-、2-、3-、4-、6-、7-或8-萘基,1-、2-、3-、4-、6-、7-或8-菲基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-蒽基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-或12-四苯基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-或12-苯并[a]蒽基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-、12-、13-或15-五苯基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-或12-蒎基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-或10-茈萘基,1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11-或12-苯并[a]茈萘基,1-、

2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 萘基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9- 或 10- 荧蒽基, 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-、9-、10-、11- 或 12- 蒽基, 1-、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 茛基, 或 1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 芴基, 其优选地为未取代的或被 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、CN 或卤素取代。优选地, 芳基表示 1-、2-、3-、4-、5- 或 6- 苯基, 1-、2-、3-、4-、6-、7- 或 8- 萘基, 其为未取代的或被 R^{1*} 、 OR' 、 $N(R')_2$ 、CN 或卤素取代。 R^{1*} 和 R' 具有如上所述的含义。

[0145] 芳基 $-C_1-C_6-$ 烷基表示, 例如苄基、苯基乙基、苯基丙基、苯基丁基、苯基戊基或苯基己基, 其中苯环还有亚烷基链两者可以如上所述被卤素, 特别是 $-F$ 和 $/$ 或 $-Cl$ 部分或完全取代, 或部分被 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ 取代, R' 和 X 具有如上所述的含义。

[0146] 因此, 具有 3-7 个 C 原子的未取代的饱和或部分完全不饱和的环烷基为环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环戊-1, 3-二烯基、环己烯基、环己-1, 3-二烯基、环己-1, 4-二烯基、苯基、环庚烯基、环庚-1, 3-二烯基、环庚-1, 4-二烯基或环庚-1, 5-二烯基, 其各自可以被直链或支链 C_1- 至 C_6- 烷基取代, 其中环烷基或被直链或支链 C_1- 至 C_6- 烷基取代的环烷基还可以转而被卤素原子, 如 F 、 Cl 、 Br 或 I , 特别是 F 或 Cl 取代, 或被 $-OH$ 、 $-OR'$ 、 $-N(R')_2$ 、 $-CN$ 、 $-C(O)OH$ 、 $-C(O)N(R')_2$ 、 $-SO_2N(R')_2$ 、 $-C(O)X$ 、 $-C(O)OR'$ 、 $-C(O)R'$ 、 $-SO_2OH$ 、 $-SO_2X$ 、 $-SR'$ 、 $-S(O)R'$ 、 $-SO_2R'$ 、 $-NO_2$ 取代, R' 和 X 具有如上所述的含义。

[0147] 在取代基 R 、 R^2 至 R^{13} 或 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中, 其中不连接于杂原子的 α -位的一个或两个不相邻的碳原子还可以被选自以下的原子和 $/$ 或原子基团代替: $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-C(O)O-$ 、 $-N^+R'_2-$ 、 $-P(O)R'_2-$ 、 $-C(O)NR'_2-$ 、 $-SO_2NR'_2-$ 、 $-OP(O)R'_2-$ 、 $-P(O)(NR'_2)NR'_2-$ 、 $-PR'_2=N-$ 或 $-P(O)R'_2-$, 其中 R' 为未氟化的、部分氟化的或全氟化的 C_1- 至 $C_{18}-$ 烷基, 饱和的 C_3- 至 C_7- 环烷基, 未取代的或取代的苯基。

[0148] 在不限制普遍性的情况下, 以这种方式修饰的取代基 R 、 R^2 至 R^{13} 和 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 的实例为:

[0149] $-OCH_3$ 、 $-OCH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2OCH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 、 $-C_2H_4OCH(CH_3)_2$ 、 $-C_2H_4SC_2H_5$ 、 $-C_2H_4SCH(CH_3)_2$ 、 $-S(O)CH_3$ 、 $-SO_2CH_3$ 、 $-SO_2C_6H_5$ 、 $-SO_2C_3H_7$ 、 $-SO_2CH(CH_3)_2$ 、 $-SO_2CH_2CF_3$ 、 $-CH_2SO_2CH_3$ 、 $-O-C_4H_8-O-C_4H_9$ 、 $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-C_4F_9$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-CF_2SO_2CF_3$ 、 $-C_2F_4N(C_2F_5)C_2F_5$ 、 $-CHF_2$ 、 $-CH_2CF_3$ 、 $-C_2F_2H_3$ 、 $-C_3FH_6$ 、 $-CH_2C_3F_7$ 、 $-C(CF_2H)_3$ 、 $-CH_2C(O)OH$ 、 $-CH_2C_6H_5$ 、 $-C(O)C_6H_5$ 或 $P(O)(C_2H_5)_2$ 。

[0150] 在 R' 或 R^{1*} 中, C_3- 至 C_7- 环烷基例如, 环丙基、环丁基、环戊基、环己基或环庚基。

[0151] 在 R' 或 R^{1*} 中, 取代的苯基表示被直链或支链 C_1- 至 C_6- 烷基、直链或支链 C_1- 至 C_6- 烯基、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 、 $-OH$ 、直链或支链 $-C_1-C_6-$ 烷氧基、 $N(R'')_2$ 、 $-COOH$ 、 $-C(O)OR''$ 、 $-C(O)R''$ 、 $-SO_2X'$ 、 $-SR''$ 、 $-S(O)R''$ 、 $-SO_2R''$ 、 $SO_2N(R'')_2$ 或 SO_3H 取代的苯基, 其中 X' 表示 F 、 Cl 或 Br , 且 R'' 表示针对 R' 定义的未氟化的、部分氟化的或全氟化的直链或支链 C_1- 至 C_6- 烷基或 C_3- 至 C_7- 环烷基, 例如邻、间或对甲基苯基、邻、间或对乙基苯基、邻、间或对丙基苯基、邻、间或对异丙基苯基、邻、间或对叔丁基苯基、邻、间或对硝基苯基、邻、间或对羟基苯基、邻、间或对甲氧基苯基、邻、间或对乙氧基苯基、邻、间、对(三氟甲基)苯基、邻、间、对(三氟甲氧基)苯基、邻、间、对(三氟甲基磺酰基)苯基、邻、间或对氟苯基、邻、间或对氯苯基、邻、间或对溴苯基、邻、间或对碘苯基, 进一步优选地 2, 3-、2, 4-、2, 5-、2, 6-、3, 4- 或 3, 5-二

甲基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二羟基苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二氟苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二氯苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二溴苯基、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4- 或 3,5- 二甲氧基苯基、5-氟-2-甲基苯基、3,4,5-三甲氧基苯基或 2,4,5-三甲基苯基。

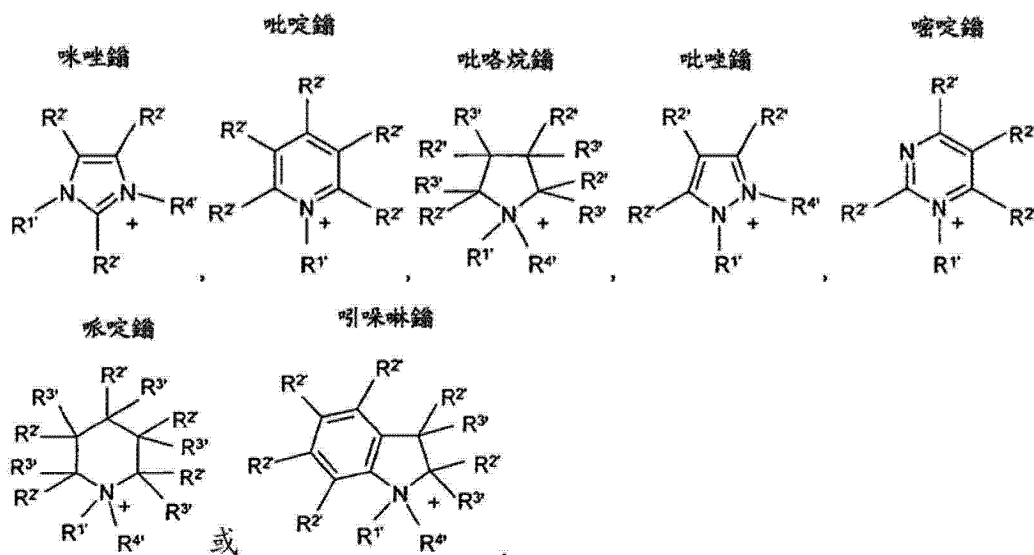
[0152] 在 $R^{1'}$ 至 $R^{4'}$ 中,杂芳基是指具有 5 至 13 元环的饱和或不饱和的单或双环杂环,其中 1、2 或 3 个 N 和 / 或 1 或 2 个 S 或 0 原子可以存在,并且杂环基可以是被直链或支链 C_1 -至 C_6 -烷基、直链或支链 C_1 -至 C_6 -烯基、-CN、-NO₂、F、Cl、Br、I、-OH、-N(R'')₂、直链或支链 C_1 - C_6 -烷氧基、-COOH、-C(O)OR''、-C(O)R''、-SO₂X'、-SO₂N(R'')₂、-SR''、-S(O)R''、-SO₂R'' 或 SO₃H 单取代或多取代的,其中 X' 和 R'' 具有如上所述的含义。

[0153] 杂环基优选地为取代的或未取代的 2- 或 3- 呋喃基、2- 或 3- 噻吩基、1-、2- 或 3- 吡咯基、1-、2-、4- 或 5- 咪唑基、3-、4- 或 5- 吡唑基、2-、4- 或 5- 噁唑基、3-、4- 或 5- 异噁唑基、2-、4- 或 5- 噻唑基、3-、4- 或 5- 异噻唑基、2-、3- 或 4- 吡啶基、2-、4-、5- 或 6- 嘧啶基,此外优选地 1,2,3- 三唑-1-、-4- 或 -5- 基、1,2,4- 三唑-1-、-4- 或 -5- 基、1- 或 5- 四唑基、1,2,3- 噁二唑-4- 或 -5- 基、1,2,4- 噁二唑-3- 或 -5- 基、1,3,4- 噻二唑-2- 或 -5- 基、1,2,4- 噻二唑-3- 或 -5- 基、1,2,3- 噻二唑-4- 或 -5- 基、2-、3-、4-、5- 或 6-2H- 硫代吡喃基、2-、3- 或 4-4H- 硫代吡喃基、3- 或 4- 哒嗪基、吡嗪基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并呋喃基、2-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噻吩基、1-、2-、3-、4-、5-、6- 或 7-1H- 吡啶基、1-、2-、4- 或 5- 苯并咪唑基、1-、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并吡唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噁唑基、3-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噁唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并噻唑基、2-、4-、5-、6- 或 7- 苯并异噻唑基、4-、5-、6- 或 7- 苯并-2,1,3- 噁二唑基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 喹啉基、1-、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 异喹啉基、1-、2-、3-、4- 或 9- 卟啉基、1-、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8- 或 9- 吡啶基、3-、4-、5-、6-、7- 或 8- 噌啉基、2-、4-、5-、6-、7- 或 8- 喹唑啉基或 1-、2- 或 3- 吡咯烷基。

[0154] 杂芳基- C_1 - C_6 -烷基,与芳基- C_1 - C_6 -烷基类似地,是指例如,吡啶基甲基、吡啶基乙基、吡啶基丙基、吡啶基丁基、吡啶基戊基、吡啶基己基,其中上述杂环可以进一步以这种方式连接到亚烷基链。

[0155] HetN^{z+} 优选地为

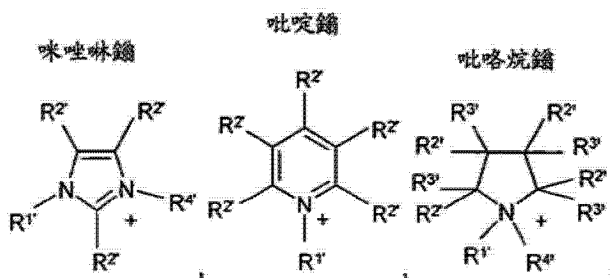
[0156]



[0157] 其中取代基 R^1 至 R^4 各自彼此独立地具有上述含义。

[0158] $HetN^{z+}$ 特别优选地为

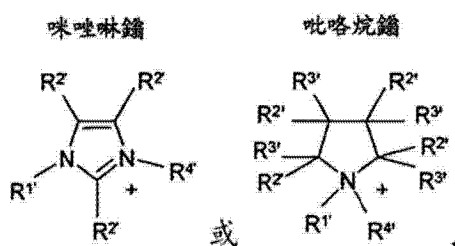
[0159]



[0160] 其中取代基 R^1 至 R^4 各自彼此独立地具有上述含义。

[0161] $HetN^{z+}$ 非常特别优选地为

[0162]



[0163] 其中取代基 R^1 至 R^4 各自彼此独立地具有以上含义。在咪唑鎓或吡咯烷鎓阳离子内的 R^1 至 R^4 的优选的含义在以下术语中定义：

[0164] 优选的 1,1-二烷基吡咯烷鎓阳离子为例如,1,1-二甲基吡咯烷鎓、1-甲基-1-乙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-丙基吡咯烷鎓、1-甲基-1-丁基吡咯烷鎓、1-甲基-1-戊基吡咯烷鎓、1-甲基-1-己基吡咯烷鎓、1-甲基-1-庚基吡咯烷鎓、1-甲基-1-辛基吡咯烷鎓、1-甲基-1-壬基吡咯烷鎓、1-甲基-1-癸基吡咯烷鎓、1,1-二乙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-丙基吡咯烷鎓、1-乙基-1-丁基吡咯烷鎓、1-乙基-1-戊基吡咯烷鎓、1-乙基-1-己基吡咯烷鎓、1-乙基-1-庚基吡咯烷鎓、1-乙基-1-辛基吡咯烷鎓、1-乙基-1-壬基吡咯烷鎓、1-乙基-1-癸基吡咯烷鎓、1,1-二丙基吡咯烷鎓、1-丙基-1-甲基吡咯烷鎓、1-丙基-1-丁基吡

咯烷鎗、1-丙基-1-戊基吡咯烷鎗、1-丙基-1-己基吡咯烷鎗、1-丙基-1-庚基吡咯烷鎗、1-丙基-1-辛基吡咯烷鎗、1-丙基-1-壬基吡咯烷鎗、1-丙基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二丁基吡咯烷鎗、1-丁基-1-甲基吡咯烷鎗、1-丁基-1-戊基吡咯烷鎗、1-丁基-1-己基吡咯烷鎗、1-丁基-1-庚基吡咯烷鎗、1-丁基-1-辛基吡咯烷鎗、1-丁基-1-壬基吡咯烷鎗、1-丁基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二戊基吡咯烷鎗、1-戊基-1-己基吡咯烷鎗、1-戊基-1-庚基吡咯烷鎗、1-戊基-1-辛基吡咯烷鎗、1-戊基-1-壬基吡咯烷鎗、1-戊基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二己基吡咯烷鎗、1-己基-1-庚基吡咯烷鎗、1-己基-1-辛基吡咯烷鎗、1-己基-1-壬基吡咯烷鎗、1-己基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二己基吡咯烷鎗、1-己基-1-庚基吡咯烷鎗、1-己基-1-辛基吡咯烷鎗、1-己基-1-壬基吡咯烷鎗、1-己基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二庚基吡咯烷鎗、1-庚基-1-辛基吡咯烷鎗、1-庚基-1-壬基吡咯烷鎗、1-庚基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二辛基吡咯烷鎗、1-辛基-1-壬基吡咯烷鎗、1-辛基-1-癸基吡咯烷鎗、1,1-二壬基吡咯烷鎗、1-壬基-1-癸基吡咯烷鎗或1,1-二癸基-吡咯烷鎗。非常特别优选的是1-丁基-1-甲基吡咯烷鎗或1-丙基-1-甲基吡咯烷鎗。

[0165] 优选的1-烷基-1-烷氧基烷基吡咯烷鎗阳离子为例如,1-甲氧基甲基-1-甲基-吡咯烷鎗、1-甲氧基甲基-1-乙基-吡咯烷鎗、1-(2-甲氧基乙基)-1-甲基吡咯烷鎗、1-(2-甲氧基乙基)-1-乙基吡咯烷鎗、1-(2-甲氧基乙基)-1-丙基吡咯烷鎗、1-(2-甲氧基乙基)-1-丁基吡咯烷鎗、1-(2-乙氧基乙基)-1-甲基吡咯烷鎗、1-乙氧基甲基-1-甲基吡咯烷鎗、1-乙氧基甲基-1-乙基-吡咯烷鎗。非常特别优选的是1-(2-甲氧基乙基)-1-甲基吡咯烷鎗。

[0166] 优选的1,3-二烷基咪唑鎗阳离子为例如,1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1-甲基-3-丙基咪唑鎗、1,2,3-三甲基咪唑鎗、1-乙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1-丙基-2,3-二甲基咪唑鎗、1-丁基-2,3-二甲基咪唑鎗、1-丁基-3-甲基咪唑鎗、1-甲基-3-戊基咪唑鎗、1-乙基-3-丙基咪唑鎗、1-丁基-3-乙基咪唑鎗、1-乙基-3-戊基咪唑鎗、1-丁基-3-丙基咪唑鎗、1,3-二甲基咪唑鎗、1,3-二乙基咪唑鎗、1,3-二丙基咪唑鎗、1,3-二丁基咪唑鎗、1,3-二戊基咪唑鎗、1,3-二己基咪唑鎗、1,3-二庚基咪唑鎗、1,3-二辛基咪唑鎗、1,3-二壬基咪唑鎗、1,3-二癸基咪唑鎗、1-己基-3-甲基咪唑鎗、1-庚基-3-甲基咪唑鎗、1-甲基-3-辛基咪唑鎗、1-甲基-3-壬基咪唑鎗、1-癸基-3-甲基咪唑鎗、1-乙基-3-己基咪唑鎗、1-乙基-3-庚基咪唑鎗、1-乙基-3-辛基咪唑鎗、1-乙基-3-壬基咪唑鎗或1-癸基-3-乙基咪唑鎗。特别优选的阳离子为1-乙基-3-甲基咪唑鎗、1-丁基-3-甲基咪唑鎗或1-甲基-3-丙基咪唑鎗。

[0167] 优选的1-烷氧基烷基-3-烷基咪唑鎗阳离子为例如,1-甲氧基甲基-3-甲基咪唑鎗、1-甲氧基甲基-3-乙基咪唑鎗、1-甲氧基甲基-3-丁基咪唑鎗、1-(2-甲氧基乙基)-3-甲基咪唑鎗、1-(2-甲氧基乙基)-3-乙基咪唑鎗、1-(2-甲氧基乙基)-3-丙基咪唑鎗、1-(2-甲氧基乙基)-3-丁基咪唑鎗、1-(2-乙氧基乙基)-3-甲基咪唑鎗、1-乙氧基甲基-3-甲基咪唑鎗。

[0168] 优选的1-烯基-3-烷基咪唑鎗阳离子为例如,1-烯丙基-3-甲基-咪唑鎗或1-烯丙基-2,3-二甲基咪唑鎗。

[0169] 优选的式(9)所示的阳离子为二苯基碘鎗、二甲苯基碘鎗、苯基甲苯基碘鎗、甲苯基-(4-仲丁基苯基)碘鎗、二(对叔丁基苯基)碘鎗、对甲氧基苯基-苯基碘鎗、二(对甲

氧基苯基) 碘鎓、间或对 CN- 苯基 - 苯基碘鎓、间或对 (C₆H₅S)- 苯基 - 苯基碘鎓。

[0170] 根据本发明的式 I 所示的化合物的有机阳离子优选地为式 (2)、(3) 和 (4) 所示的硫鎓、铵、磷鎓阳离子或式 (8) 所示的杂环阳离子, 特别优选地为上述的式 (2) 所示的硫鎓阳离子或式 (8) 所示的杂环阳离子, 尤其是用于作为电解质组分的应用。

[0171] 根据本发明的式 I 所示的化合物的有机阳离子非常特别优选地为式 (8) 所示的杂环阳离子, 其中 HetN^{z+} 如上所定义, 其中取代基 R^{1'} 至 R^{4'} 各自彼此独立地具有上述用于作为电解质组分的应用的含义。式 I 所示的化合物的有机阳离子非常特别优选地为咪唑鎓, 其中取代基 R^{1'} 至 R^{4'} 各自彼此独立地具有上述含义或具有如上所述的特别优选的 1, 3- 二烷基咪唑鎓、1- 烯基 -3- 烷基咪唑鎓或 1- 烷氧基烷基 -3- 烷基咪唑鎓的含义之一。

[0172] 特别合适的用于该应用的式 I 所示的有机阳离子为 1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 乙基 -2, 3- 二甲基咪唑鎓、1-(2- 甲氧基乙基) -3- 甲基咪唑鎓、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓、三丁基 - 甲基铵、四正丁基铵、三丁基 - 甲基磷鎓、四苯基磷鎓、二乙基 - 甲基硫鎓、S- 乙基 -N, N', N'- 四甲基异硫代脲鎓、1- 烯丙基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 烯丙基 -2, 3- 二甲基咪唑鎓、1- 氰基甲基 -3- 甲基咪唑鎓、1- 甲基 -3- 丙炔基咪唑鎓、1, 1- 二甲基吡咯烷鎓或三甲基硫鎓。

[0173] 对于本领域技术人员无需赘言的是, 根据本发明的化合物中的取代基, 例如 C、H、N、O、Cl、F 可以被相应的同位素代替。

[0174] 其中 [Kt]^{z+} 为 Li⁺ 的式 I 所示的化合物可以优选地用作原电池、二次电池、电容器、超级电容器或电化学电池中的导电盐, 还任选地与另外的导电盐和 / 或添加剂组合, 作为聚合物电解质或相转移介质的成分。

[0175] 其中 [Kt]^{z+} 为 Na⁺ 或 K⁺ 的式 I 所示的化合物可以优选地用作式 I 所示的化合物的起始材料, 其中 [Kt]^{z+} 为有机阳离子或除钠或钾以外的另一种无机阳离子。

[0176] 如上所述的或优选地如上所述的其中 [Kt]^{z+} 相当于式 (2)、(5)、(6)、(9)、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1- 苯并吡喃鎓或 2- 苯并吡喃鎓的式 I 所示的化合物优选地用作阳离子聚合引发剂、光聚合引发剂或光酸产生剂。

[0177] 用于该技术应用的特别优选的有机阳离子相当于三芳基硫鎓 - 或二芳基碘鎓阳离子, 其中芳基如上所述如式 (9) 所示的阳离子所定义的。用于该技术应用的非常特别优选的作为阳离子聚合引发剂、光聚合引发剂或光酸产生剂的有机阳离子为三苯基硫鎓、三甲基苯基硫鎓、对 (叔丁基) 苯基 - 二苯基硫鎓、对甲氧基苯基 - 二苯基硫鎓、对 C₆H₁₃S- 苯基 - 二苯基硫鎓、间或 (对 C₆H₅S- 苯基) - 二苯基硫鎓、三 [4-(4- 乙酰基 - 苯基磺酰基) 苯基] 硫鎓、三 (4- 叔丁基苯基) 硫鎓、二苯基碘鎓、二甲苯基碘鎓、苯基甲苯基碘鎓、二 (对叔丁基苯基) 碘鎓、间或 (对 C₆H₅S- 苯基) - 苯基碘鎓或甲苯基 - (4- 仲丁基苯基) 碘鎓。

[0178] 此外, 本发明涉及用于制备前述的式 I 所示的化合物的方法, 其中 [Kt]^{z+} 为碱金属阳离子, z 表示 1, 所述式 I 所示的化合物表示包括氢基 - 三氰基 - 硼酸钠和氢基 - 三氰基 - 硼酸钾的式 I-1 所示的化合物,

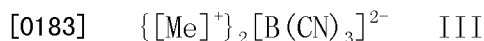
[0179] $[Me]^+[BH(CN)_3]^-$ I-1

[0180] 在步骤 1 中, 包括式 II 所示的化合物与碱金属 [Me] 的反应

[0181] $[Me^1]^+[B(CN)_4]^-$ II

[0182] 其中式 II 中的 [Me¹]⁺ 表示碱金属阳离子, 所述碱金属阳离子与碱金属 [Me] 不同

或相同,导致式 III 所示的化合物的形成



[0184] 其中 $[\text{Me}]^+$ 表示碱金属的碱金属阳离子,和

[0185] 在步骤 2 中,包括由步骤 1 产生的式 III 所示的化合物的水解。

[0186] 式 II 所示的化合物商购自例如 Merck KGaA、Darmstadt 或可以根据 W02004/072089,尤其是如实施例 1 至 3 所公开的进行合成。

[0187] 碱金属是市售材料。

[0188] $[\text{Me}]^+$ 优选地为 K^+ 或 Na^+ ,特别优选地为 K^+ 。 $[\text{Me}]$ 优选地为锂、钠、钾或其混合物,特别优选地为钠。

[0189] 用于制备其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为碱金属阳离子和 z 表示 1 的、表示包括如上所述的式 I-1 所示的化合物的式 I 所示的化合物的方法在液氮或在对碱金属惰性的有机溶剂中进行,所述有机溶剂例如四氢呋喃、二烷基醚或酰胺基溶剂。如果反应在有机溶剂中进行,那么应用一些催化剂(例如苯甲酮)可以加速该过程并提高式 III 所示的化合物的产率。

[0190] 有用的酰胺溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮或 HMPT (六甲基磷酸三酰胺)。

[0191] 将液氮在 -78°C 左右冷凝,并且将反应混合物在惰性气氛(如氮气或氩气)的存在下温热至 -50°C 至 -30°C 的温度,接着升温到 10°C 至 30°C 并蒸发氮。

[0192] 步骤 2 的水解优选地在无机碱(如碱金属碳酸盐或乙酸盐)或有机碱(优选地为三烷基胺)不存在或存在下,在 15°C 至 30°C 的温度下在水中进行,优选地在室温下进行。

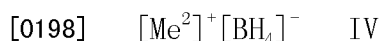
[0193] 优选的是,通过使用有机溶剂萃取来纯化式 I-1 所示的化合物。

[0194] 有用的有机溶剂例如乙腈、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氢呋喃或甲基-叔丁基醚。

[0195] 此外,本发明涉及用于制备如上所述的式 I 所示的化合物的具体方法,在所述的式 I 所示的化合物中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为钾的阳离子, z 表示 1,所述的式 I 所示的化合物表示式 I-2 所示的化合物



[0197] 所述方法包括式 IV 所示的化合物



[0199] 其中 $[\text{Me}^2]^+$ 表示碱金属阳离子

[0200] 与 $\{4\text{KSCN}+\text{K}_2[\text{Zn}(\text{SCN})_4]\}$ 的反应以及从少量的任选的副产物 $\text{K}[\text{BH}_2(\text{CN})_2]$ 中的纯化。

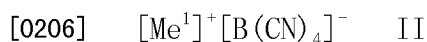
[0201] 反应在 100°C 至 220°C 、优选地在 150°C 至 200°C 、特别优选地在 185°C 的温度下,在惰性气氛(氮气或氩气)中在固态反应中进行。

[0202] 冷却至室温后,将混合物溶于水并根据本领域已知的方法如萃取法进行纯化。

[0203] 硫氰酸盐的配合物可以由市售的硫氰酸钠或钾和硫酸锌制备。

[0204] $[\text{Me}^2]^+$ 优选地为 K^+ 或 Na^+ ,特别优选地为 Na^+ 。四氢基硼酸钠和钾有市售。

[0205] 此外,本发明涉及用于制备如上所述的式 I 所示的化合物的方法,在所述的式 I 所示的化合物中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为碱金属阳离子, z 表示 1,所述方法包括式 II 所示的化合物



[0207] 与强碱,优选地与碱金属氢氧化物、碱金属胺化物、取代的酰胺或碱金属醇盐的反应,其中式 II 中 $[\text{Me}^+]$ 表示与碱金属氢氧化物、碱金属胺化物或碱金属醇盐的碱金属阳离子不同或相同的碱金属阳离子。碱金属氢氧化物特别优选地用作与式 II 所示的化合物的反应中的强碱。

[0208] 反应在没有溶剂的情况下或在有机溶剂的存在下,在 20℃ 至 200℃、优选地在 50℃ 至 200℃、优选地在 100° 至 160℃ 的温度下进行。

[0209] 有用的有机溶剂例如,乙腈、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚、四氢呋喃或甲基-叔丁基醚或酰胺溶剂,如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或 HMPT (六甲基磷酸三酰胺)。

[0210] 用于制备其中阳离子为除碱金属阳离子以外的有机阳离子或无机阳离子的式 I 所示的化合物的方法为复分解反应(盐交换反应),其中阳离子将如通常已知的被替代。

[0211] 因此,本发明还涉及用于制备根据权利要求 1 至 3 中一项或多项的式 I 所示的化合物的方法,在所述式 I 所示的化合物中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为不同于在起始材料中使用的碱金属阳离子的另一种阳离子,z 为 1、2、3 或 4,所述方法包括氢基-三氰基-硼酸钠、氢基-三氰基-硼酸钾和氢基-三氰基-硼酸银的盐交换反应,其特征在于,式 I-1 所示的碱金属盐

[0212] $[\text{Me}^+][\text{BH}(\text{CN})_3]^-$ I-1

[0213] 其中 $[\text{Me}^+]$ 为碱金属阳离子或 $\text{H}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 与式 V 所示的化合物反应

[0214] KtA V,

[0215] 其中

[0216] Kt 具有不同于式 I-1 所示的化合物的碱金属阳离子或 H^+ 的有机阳离子或无机阳离子的含义,和

[0217] A 表示 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 OH^- 、 $[\text{HF}_2]^-$ 、 $[\text{CN}]^-$ 、 $[\text{SCN}]^-$ 、 $[\text{R}_1\text{COO}]^-$ 、 $[\text{R}_1\text{OC}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{R}_1\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{R}_2\text{COO}]^-$ 、 $[\text{R}_2\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{R}_1\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^{1-}$ 、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[(\text{R}_2)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{R}_2\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$ 、 $[(\text{R}_1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[(\text{R}_1\text{O})\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$ 、 $[(\text{R}_1\text{O})\text{R}_1\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、对甲苯磺酸盐、可以被具有 1-4 个 C 原子的直链或支链烷基取代的丙二酸盐、 $[\text{HOCO}_2]^-$ 或 $[\text{CO}_3]^{2-}$,条件是 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 仅用于合成具有不同于式 I-1 所示的化合物的碱金属阳离子的另一种金属阳离子的式 I 所示的化合物,

[0218] 其中 R_1 各自彼此独立地为具有 1-12 个 C 原子的直链或支链烷基,和

[0219] R_2 各自彼此独立地为具有 1-12 个 C 原子的直链或支链全氟化的烷基,其中在化合物 KtA 的式中,应考虑电中性。

[0220] R_2 特别优选地为三氟甲基、五氟乙基或全氟丁基,非常特别优选地为三氟甲基或五氟乙基。

[0221] R_1 特别优选地为甲基、乙基、正丁基、正己基或正辛基,非常特别优选地为甲基或乙基。

[0222] 如上所述,式 I-1 所示的化合物,优选地用于如上所述的复分解反应中。

[0223] 取代的丙二酸盐例如甲基丙二酸盐或乙基丙二酸盐。

[0224] 式 V 所示的化合物在绝大多数情况下有市售,或可以通过已知方法合成。已知的用于制备式 V 所示的化合物的方法描述于,例如 P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Second Edition, WILEY-VCH, Weinheim, 2008。

[0225] 式 V 中的阴离子优选地为 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{HF}_2]^-$ 、 $[\text{CN}]^-$ 、 $[\text{SCN}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{HSO}_4]^{1-}$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 、 $[\text{C}_2\text{F}_5\text{P}(\text{O})\text{O}_2]^{2-}$ 、对甲苯磺酸盐、丙二酸盐或 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ ，条件是 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 和 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 仅用于合成具有不同于式 I-1 所示的化合物的碱金属阳离子的金属阳离子的式 I 所示的化合物，特别优选地为 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 或 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 。

[0226] 对于具有有机阳离子的式 I 所示的化合物的合成而言，式 V 中的阴离子非常特别优选地为 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ ，对于具有有机阳离子的式 I 所示的化合物的合成而言，式 V 中的阴离子非常特别优选地为 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 或 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 。

[0227] 用于制备其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为有机阳离子的式 I 所示的化合物的合适的有机盐为具有式 (1) 至 (8) 所示的阳离子或其优选的实施方案以及如上述 A 所定义的阴离子或其优选的实施方案的盐，这是指式 (1) 至 (8) 所示的阳离子的盐或其优选的实施方案和 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 或 $[(\text{C}_2\text{F}_5)_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 。

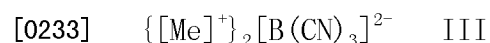
[0228] 用于制备其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为 H^+ 的式 I 所示的化合物的合适的物质为在有机溶剂中、优选地在二乙醚中的水性 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 和 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 或 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 和 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 。 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 或 $\text{Na}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 与 $\text{H}[\text{BF}_4]$ 或 $\text{H}[\text{PF}_6]$ 的反应导致溶剂形式的 $\text{H}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 和完全可溶的六氟磷酸钾或钠或四氟硼酸钾或钠的形成。

[0229] 用于制备其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 为金属阳离子(例如，来自银、镁、铜、锌和钙)的式 I 所示的化合物的合适的无机盐为，例如 Ag_2O 、 Ag_2CO_3 、 MgCO_3 、 CuO 、 ZnO 、 $\text{Zn}[\text{HCO}_3]_2$ 、 CaCO_3 或 $\text{Ca}(\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 。用于与式 I 所示的不同于钾的另一种碱金属盐进行复分解反应的有用的盐为例如 LiBF_4 。

[0230] 在式 I-1 所示的化合物或在有机溶剂中的情况下，反应有利地在水中进行，其中 10–100°C、优选地 15–60°C 的温度、特别优选地室温是合适的。

[0231] 然而，反应还可以供选择地针对式 I 所示的化合物在 10–100°C 的温度下在有机溶剂中进行。合适的溶剂在这里为乙腈、二烷基醚、四氢呋喃、二氧六环、二氯甲烷、二甲氧基乙烷或乙醇，例如甲醇、乙醇或异丙醇。

[0232] 本发明还涉及式 III 所示的化合物



[0234] 其中 $[\text{Me}]^+$ 表示碱金属阳离子，其优选地为 Li^+ 、 Na^+ 或 K^+ 。

[0235] 本发明还涉及用于制备如上所述的式 III 所示的化合物的相应方法，该方法包括式 II 所示的化合物



[0237] 其中 $[\text{Me}^1]^+$ 表示碱金属阳离子，与碱金属 $[\text{Me}^1]$ 的反应，其中所述碱金属 $[\text{Me}^1]$ 和碱金属阳离子 $[\text{Me}^1]^+$ 是相同的或不同的。

[0238] 上述反应在液氨或在对碱金属惰性的有机溶剂中进行，所述有机溶剂例如，四氢呋喃、二烷基醚或酰胺基溶剂。液氨在 -78°C 左右的温度下冷凝，并且反应混合物在惰性气氛(如氮气或氩气)的存在下温热至 -50°C 至 -30°C 的温度，接着升温到 10°C 至 30°C 并蒸发

氨。

[0239] 虽然盐 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 、 $\text{Li}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 和 $\text{K}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 是对潮湿非常敏感的化合物,但是它们可以在手套箱中储存长的时间。这些盐在液氨、二甲基甲酰胺中是可溶的,在乙腈和 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 中是微溶的。它们不溶于四氢呋喃和碳酸二乙酯。

[0240] 本发明还涉及如上所述的式 III 所示的化合物用于通过与亲电体反应而在化学物质中引入 $\text{B}(\text{CN})_3^-$ 基团的用途。

[0241] 本发明还涉及如上所述的式 I 所示的化合物作为用于化学反应的介质、作为催化剂和 / 或作为催化过程中的介质,作为导电盐,作为用于在电化学电池中的应用的电解质的组分,作为用于电化学过程的支持电解质的组分,作为表面活性剂,作为相转移催化剂,作为训练剂(trainer),作为提取剂;作为抗静电添加剂,作为增塑剂;作为传热介质,作为用于膜和纺织材料的改性剂;作为润滑剂,作为润滑剂组合物或另一种工程流体的添加剂;作为液压流体或作为液压流体的添加剂的用途。

[0242] 优选地,具有如上所述的无机阳离子的式 I 所示的化合物作为催化剂、作为导电盐、作为用于在电化学电池中的应用的电解质的组分、作为用于电化学过程的支持电解质的组分、作为表面活性剂、作为相转移催化剂或作为抗静电添加剂是有用的。

[0243] 优选地,具有如上所述的有机阳离子或 H^+ 的式 I 所示的化合物作为用于化学反应的介质,作为催化剂和 / 或作为在催化过程中的介质,作为导电盐,作为用于在电化学电池中的应用的电解质的组分,作为用于电化学过程的支持电解质的组分,作为表面活性剂,作为相转移催化剂,作为训练剂,作为提取剂;作为抗静电添加剂,作为增塑剂;作为传热介质,作为用于膜和纺织材料的改性剂;作为润滑剂,作为润滑剂组合物或另一种工程流体的添加剂;作为液压流体或液压流体的添加剂是有用的。

[0244] 在使用所述式 I 所示的有机盐作为催化过程中的介质或作为溶剂的情况下,这些在本领域技术人员已知的任何类型的反应中是合适的,例如用于过渡金属或酶催化的反应,例如,氢甲酰化反应、低聚反应、酯化或异构化,其中所述列表不是穷举的。

[0245] 当用作提取剂时,可以采用式 I 所示的有机盐以分离反应产物,但也可以分离杂质,这取决于离子液体中各组分的溶解度。此外,离子液体还可以在多种组分的分离中充当分离介质,例如在混合物的多种组分的蒸馏分离中。

[0246] 另外的可能的应用是用作聚合物材料中的增塑剂和作为各种电化学电池和应用中的导电盐或添加剂,例如,在原电池中、在电容器中或在燃料电池中。

[0247] 根据本发明的式 I 所示的有机盐的另外的应用领域是用于含碳水化合物的固体,特别是生物聚合物及其衍生物或降解产物的溶剂。此外,这些新的化合物可以用作润滑剂、用作机器如压缩机、泵或液压装置的工作流体。应用的另外的领域是颗粒或纳米材料合成领域,其中这些离子液体可以充当介质或添加剂。

[0248] 其中 $[\text{Kt}]^{z+}$ 相当于上述的或优选地上述的式 (2)、(5)、(6)、(9)、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1- 苯并吡喃鎓或 2- 苯并吡喃鎓的式 I 所示的化合物优选地用作阳离子聚合引发剂、光聚合引发剂或光酸产生剂。

[0249] 阳离子聚合引发剂能够启动至少一种单体的聚合,例如阳离子可聚合化合物如异丁烯、苯乙烯、乙烯醚、内酯、内酰胺、环醚或含环氧的化合物的聚合。

[0250] 在使用光聚合引发剂的情况下,聚合的过程通过辐射启动,这意味着光引发剂和

至少一种单体的混合物通过能量射线如光、电子或伽马射线来辐照。这种光聚合通常特别低导致快速交联的最终产物。具有如上所述的式(2)、(5)、(6)、(9)所示的阳离子、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1-苯并吡喃鎓或2-苯并吡喃鎓的式I所示的化合物为阳离子光聚合引发剂。特别地,具有式(2)和(9)所示的阳离子的式I所示的化合物是优选的。

[0251] 光聚合引发剂通常是漆或树脂的组合物的组分,其通常需要在数秒中固化。固化可以通过光、激光、电子或伽马射线来引发,特别是通过UV线来引发。

[0252] 光聚合通常用于多种技术应用中,例如用于固化涂层膜、形成平版印刷板、树脂凸版印刷板和印刷电路板、制备光刻胶和光掩模以及制备黑白或彩色复制纸和色纸。

[0253] 在具有式(2)、(5)、(6)、(9)所示的阳离子、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1-苯并吡喃鎓或2-苯并吡喃鎓的式I所示的化合物受到光、激光、电子或伽马射线的辐照的情况下,它们能够在现场建立相应的布朗斯特酸或路易斯酸,这意味着以催化剂量并因此能够通过该酸启动聚合。显示该特性的这样的化合物通常称为光酸产生剂(PAG)。PAG具有高度活性并已经显示催化具有良好的光速度(photospeeds)酸敏感有机官能团的脱保护。PAG特别经常用于抗蚀剂。

[0254] 因此,本发明的另一个目的是可固化的组合物,所述组合物包含至少一种具有前述的式(2)、(5)、(6)、(9)所示的阳离子、三苯甲基鎓、吡喃鎓、1-苯并吡喃鎓或2-苯并吡喃鎓的式I所示的化合物和至少一种可聚合的化合物。

[0255] 因此,本发明的另一个目的是可固化的组合物,所述组合物包含至少一种具有前述的式(2)和(9)所示的阳离子的式I所示的化合物,和至少一种可聚合的化合物。

[0256] 根据本发明的具有有机阳离子的式I所示的化合物,例如离子液体,可以优选地用于电化学和/或光电器件中,特别是用于电解质组合物中。

[0257] 因此,本发明进一步涉及包含至少一种上述的或优选地描述的式I所示的化合物的电解质组合物。

[0258] 包含其中 $[Kt]^{z+}$ 为有机阳离子的式I所示的化合物的电解质组合物可以优选地用于电化学电池中,任选地还与另外的导电盐和/或添加剂组合,作为聚合物电解质或相转移介质的成分。

[0259] 包含式I所示的化合物的电解质组合物可以优选地用于电化学和/或光电器件中,所述器件如光伏电池、发光器件、电致变色器件或光-电致变色器件、电化学传感器和/或生物传感器,特别优选地在染料敏化太阳能电池中。

[0260] 这样的电解质组合物形成所公开的器件的关键部分,并且所述器件的性能主要地取决于这些电解质的各种组分的物理和化学特性。

[0261] 仍然阻碍许多电化学和/或光电器件,特别是染料或量子点敏化的太阳能电池的技术应用的因素是由有机溶剂基电解质的挥发性造成的可靠性问题。在例如不得不经受每日的日夜循环的温度差异和伴随的电解质的热膨胀的DSC面板中非常难以保持严密的密封。缩写DSC是指染料敏化的太阳能电池。原则上,可以通过使用基于离子液体的电解质解决该问题。关于综述“Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells”参见:William R Pitner等人,“Application of Ionic Liquids in Electrolyte System”Green Chemistry. 第6卷,(2010)。

[0262] 离子液体或液体盐通常是由有机阳离子和地通常具有373K以下的熔点的无机阴

离子组成的离子种类。各种二元离子液体电解质最近已应用于染料敏化的太阳能电池。W02007/093961 和 W02009/083901 目前描述了对于含有大量具有四氰基硼酸盐(TCB)阴离子的有机盐的 DSC 而言,在基于离子液体的电解质中的最佳能量转换效率。

[0263] 根据本发明的电解质组合物是已知的电解质组合物的替代物。它们尤其在染料敏化的太阳能电池的电解质组合物的领域显示,特别是在高温下的良好性能。具有有机阳离子和氢基-三氰基-硼酸根阴离子的式 I 所示的化合物的用途的优点是它们的低粘度和高的热稳定性。

[0264] 在化学中,电解质是含有游离离子的任何物质,所述游离离子使物质具有电导性。最典型的电解质为离子溶液,但熔融电解质和固体电解质也是可能的。

[0265] 因此,根据本发明的电解质组合物为导电介质,基本上是因为存在以溶解或熔融状态存在并经历解离成离子种类的至少一种物质,即通过离子种类的运动来支持电导性。然而,所述电导性可以不与染料敏化太阳能电池的电解质主要相关。因此,本发明的范围不限于高度导电的电解质介质。

[0266] 术语电解质可以用于术语电解质组合物,其也包含针对电解质组合物公开的所有成分。

[0267] 根据本发明的电解质组合物可以包括或包含、主要由或由所述必要的或任选的成分组成。可以用于试剂或组合物中的所有化合物或组分或是已知的和有市售的,或可以由已知方法合成。

[0268] 电解质组合物中的氢基三氰基硼酸盐化合物的通常摩尔浓度为 0.1 至 5.5M,优选地为 0.8 至 3.5M。电解质中的该摩尔浓度可以使用一种或多种式 I 所示的化合物来实现,其中 Kt^{z+} 具有如上所述的或优选地如上所述的含义。

[0269] 优选地,摩尔浓度是使用至少一种如上所述的或优选地如上所述的式 I 所示的化合物实现的。

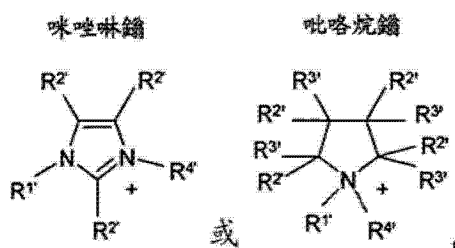
[0270] 出于本发明的目的,摩尔浓度是指在 25°C 下的浓度。

[0271] 本发明还涉及电解质组合物,所述电解质组合物包含至少一种如上所述的或优选地如上所述的式(I)所示的化合物以及氧化还原活性物种,如碘化物/三碘化物,二茂铁衍生物或 Co(II)/Co(III) 配合电偶(complexe couples)如 Co(II)/Co(III) (dbbip)₂,其中 dbbip 是指 2,6-双(1'-丁基苯并咪唑-2'-基)吡啶、Co(II)/Co(III) (bpy)₃,其中 bpy 表示二吡啶或其烷基化的二吡啶衍生物、Co(II)/Co(III) (dmb)₃,其中 dmb 表示 4,4'-二甲基-2,2'-二吡啶、Co(II)/Co(III) (dtb)₃,其中 dtb 表示 4,4'-二-叔丁基-2,2'-二吡啶,Co(II)/Co(III) (phen)₃,其中 phen 表示 1,10-邻二氮杂菲;优选地碘和至少一种碘化物盐的氧化还原电偶。

[0272] 本发明的电解质组合物优选地包含碘(I₂)。优选地,其包含 0.0005 至 7mol/dm,更优选地 0.01 至 5mol/dm 且最优选地 0.05 至 1mol/dm 的 I₂。

[0273] 碘化物盐由无机或有机阳离子和作为阴离子的 I⁻ 组成。对阳离子的种类不存在限制。然而,为了限制电解质组合物,尤其是用于 DSC 的电解质组合物中的不同阳离子的量,有机阳离子应当如已经针对式 I 所示的化合物描述地使用。优选地,电解质组合物包含至少一种碘化物盐,其中所述有机阳离子独立地选自

[0274]



[0275] 其中取代基

[0276] $R^{2'}$ 和 $R^{3'}$ 各自彼此独立地表示 H 或具有 1 至 20 个 C 原子的直链或支链烷基,

[0277] $R^{1'}$ 和 $R^{4'}$ 各自彼此独立地表示

[0278] 具有 1-20 个 C 原子的直链或支链烷基,其任选地可以是部分氟化的或全氟化的,

[0279] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个双键的直链或支链烯基,其任选地可以是部分氟化的,

[0280] 具有 2-20 个 C 原子和一个或多个三键的直链或支链炔基,其任选地可以是部分氟化的。

[0281] 至少一种碘化物盐的特别优选的实例是 1-乙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(emim I)、1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(pmim I)、1-丁基-3-甲基咪唑鎓碘化物(bmim I)、1-己基-3-甲基咪唑鎓碘化物(hmim I)、1,3-二甲基咪唑鎓碘化物(mmim I)、1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(amim I)、N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓碘化物(bmpl I)或 N,N-二甲基吡咯烷鎓碘化物(mmpl I)。

[0282] 电解质组合物的其他组分为以下进一步所述的一种或多种另外的盐、溶剂和其他。

[0283] 如果电解质组合物为二元体系,其包含两种盐,一种另外的盐或碘化物盐和如上所述的式 I 所示的化合物。如果电解质组合物为三元体系,其包含两种另外的盐和/或碘化物盐和如上所述的式 I 所示的化合物。二元体系包含 90-10 重量%,优选地 70-30 重量%,更优选地 55-40 重量%的另外的盐或碘化物盐;和 10-90 重量%,优选地 30-70 重量%或更优选地 45-60 重量%的如上所述的式 I 所示的化合物。该段落中的百分比表示为存在于根据本发明的电解质组合物中的总的盐(=100 重量%)。下述的另外的、一般地任选的组分(添加剂)的量,例如在本文中不予考虑,所述组分(添加剂)如具有未共享电子对的含 N 化合物、碘、溶剂、聚合物和纳米颗粒。相同的百分比应用于三元或四元体系,这意味着总的另外的盐不得不在给定范围内使用,例如,两种另外的离子液体以例如 90-10 重量%包含在根据本发明的电解质组合物中。

[0284] 根据本发明的另一个实施方案,电解质组合物包含至少一种具有包含四价氮的有机阳离子和选自以下的阴离子的另外的盐:卤素离子(如 F^- 、 Cl^-)、多卤化物离子、氟烷基磺酸根、氟烷基羧酸根、三(氟烷基磺酰基)甲基化物、双(氟烷基磺酰基)酰亚胺、双(氟磺酰基)酰亚胺、硝酸根、六氟磷酸根、三-、双-和单-(氟烷基)氟磷酸根、四氟硼酸根、二氟胺、三氟基甲基化物、四氟基硼酸根、硫氰酸根、烷基磺酸根或烷基硫酸根,其中氟烷基链具有 1 至 20 个 C 原子,优选地为全氟化的,氟烷基具有 1 至 20 个 C 原子和烷基具有 1 至 20 个 C 原子。氟烷基链或氟烷基优选地为全氟化的。

[0285] 优选地,另外的盐选自包含阴离子如硫氰酸根、四氟基硼酸根和/或双(氟磺酰

基) 酰亚胺的盐, 特别优选的另外的盐为四氰基硼酸盐。

[0286] 至少一种另外的盐或优选的另外的盐的阳离子可以选自有机阳离子, 如以上针对式 I 所示的化合物所定义的, 还包括优选的含义。

[0287] 在本发明的另一个实施方案中, 胍鎓硫氰酸盐可以加入到根据本发明的电解质组合物中。

[0288] 在优选的实施方案中, 本发明的电解质组合物还包含至少一种化合物, 所述化合物含有具有未共享电子对的氮原子。这样的化合物的实例见于 EP0 986 079A2, 从第 2 页的 40-55 行开始, 此外从第 3 页的 14 行到第 7 页的 54 行, 将其清楚地引入本文作为参考。优选的具有未共享电子对的化合物的实例包括咪唑及其衍生物, 特别地包括苯并咪唑及其衍生物。

[0289] 本发明的电解质组合物可以包含有机溶剂。优选地, 电解质组合物包含化合物, 所述化合物含有范围为基于组合物的总重量计的 5% 至 70% 的氢基三氰基硼酸根阴离子和范围为 70% 至 0% 的有机溶剂。特别优选地, 电解质组合物包含低于 50% 的有机溶剂或低于 40%, 更优选地低于 30%, 仍然更优选地低于 20%, 甚至低于 10% 的有机溶剂。最优选地, 电解质组合物包含低于 5% 的有机溶剂。例如, 基本不含有有机溶剂。百分比基于重量 % 的基础上。

[0290] 有机溶剂, 如果以如上所述的这样的量存在, 那么可以选自在文献中公开的那些。优选地, 溶剂(如果存在) 具有高于 160 摄氏度的沸点, 更优选地高于 190 度, 如碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、戊二腈、己二腈、N-甲基噁唑烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N,N'-二甲基咪唑啉酮、N,N'-二甲基乙酰胺、环脲, 优选地为 1,3-二甲基-2-咪唑啉酮或 1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮, 聚乙烯醚类, 优选地为四乙二醇二甲醚、环丁砜, 优选地为不对称取代的砜, 如 2-乙基磺酰基-丙烷、1-乙基磺酰基-2-甲基-丙烷或 2-(丙烷-2-磺酰基)-丁烷、3-甲基环丁砜、二甲基亚砜、三甲基磷酸酯和甲氧基-取代的腈类。其它有用的溶剂为乙腈、苯甲腈和 / 或戊腈。优选的有机溶剂为 γ -丁内酯和四乙二醇二甲醚。

[0291] 如果溶剂存在于电解质组合物中, 那么可以进一步包含作为胶凝剂的聚合物, 其中所述聚合物为聚偏氟乙烯、聚乙二烯-六氟丙烯、聚乙二烯-六氟丙烯-氯三氟乙烯共聚物、全氟磺酸、聚氧化乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、聚乙二醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩。将这些聚合物加入电解质组合物的目的是将液体电解质制成准固体或固体电解质, 从而改进溶剂保持力, 特别是在老化过程中的溶剂保持力。

[0292] 本发明的电解质组合物可以进一步包含金属氧化物纳米颗粒如 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 或 ZnO , 例如其还能够提高固体性从而提高溶剂保持力。

[0293] 本发明的电解质组合物具有许多应用。例如, 其可以用于光电和 / 或电化学器件中, 所述器件如光伏电池、发光器件、电致变色器件或光-电致变色器件、电化学传感器和 / 或生物传感器。

[0294] 因此, 本发明还涉及如以上详细描述的电质组合物在电化学和 / 或光电器件中的用途, 所述器件为光伏电池、发光器件、电致变色器件或光-电致变色器件、电化学传感器和 / 或生物传感器。优选地, 所述电解质组合物可以用于染料敏化太阳能电池中。

[0295] 因此, 本发明还涉及电化学和 / 或光电器件, 所述器件为光伏电池、发光器件、电

致变色器件或光-电致变色器件、电化学传感器和/或生物传感器,其包含电解质组合物,所述电解质组合物包含所描述的或优选地如上所述的至少一种式 I 所示的化合物。

[0296] 优选地,式 I 所示的化合物为式 I 所示的化合物,其中 $[Kt]^{z+}$ 为如上所述的有机阳离子,包括用于染料敏化太阳能电池中的应用的的所有优选含义。

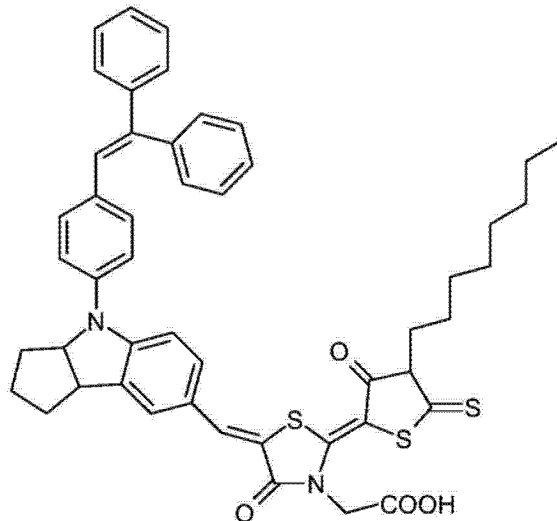
[0297] 根据优选的实施方案,本发明的器件为染料或量子点敏化太阳能电池,特别优选地为染料敏化太阳能电池。

[0298] 量子点敏化太阳能电池公开于例如 US6,861,722 中。在染料敏化太阳能电池中,染料用于吸收阳光以转化成电能。对于染料的选择本身没有限制,只要 LUMO 能态最低限度地在待敏化的光电极的导带边缘以上。染料的实例公开于 EP0 986 079A2、EP1 180 774A2 或 EP1 507 307A1。

[0299] 优选的染料为有机染料,如 MK-1、MK-2 或 MK-3 (其结构描述于 N. Koumura 等人, J. Am. Chem. Soc. 第 128 卷, 第 44 号, 2006, 14256-14257 的图 1 中)、D102 (CAS 号 652145-28-3)、D-149 (CAS 号 786643-20-7)、D205 (CAS 号 936336-21-9)、D358 (CAS 号 1207638-53-6)、如 T. Bessho 等人, Angew. Chem. Int. Ed. Vol 49, 37, 6646-6649, 2010 描述的 YD-2、Y123 (CAS 号 1312465-92-1), 二吡啶-钌染料如 N3 (CAS 号 141460-19-7)、N719 (CAS 号 207347-46-4)、Z907 (CAS 号 502693-09-6)、C101 (CAS 号 1048964-93-7)、C106 (CAS 号 1152310-69-4)、K19 (CAS 号 847665-45-6)、HRS-1 (CAS 号 906061-30-1, 如 K. J. Jiang 等人, Chem. Comm. 2460, 2006 所公开的)或三联吡啶-钌染料, 如 N749 (CAS 号 359415-47-7)。

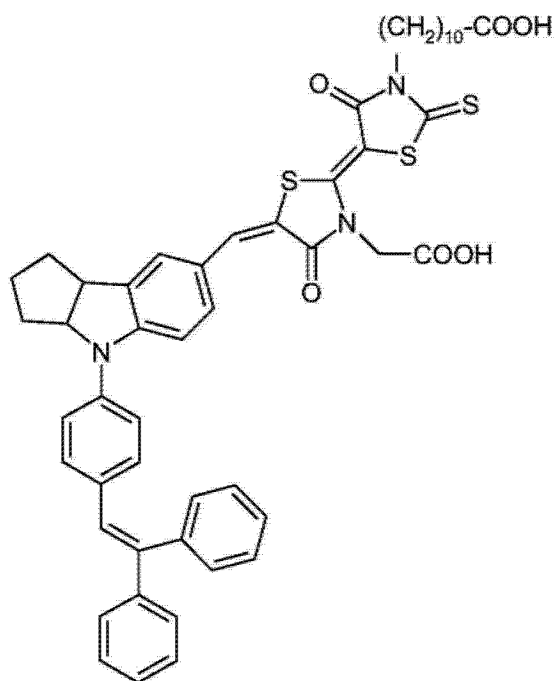
[0300] D205 的结构为

[0301]



[0302] D358 的结构为

[0303]



[0304] 特别优选的染料为 Z907 或 Z907Na, 两者均为两性钌敏化剂, C106、D358 或 HRS-1。染料 Z907Na 是指 NaRu(2, 2'-二吡啶-4-羧酸-4'-羧酸盐)(4, 4'-二壬基-2, 2'-二吡啶)(NCS)₂。

[0305] 非常特别优选的染料为 Z907 或 Z907Na 和 / 或 D358。非常非常特别优选的染料为 Z907 或 Z907Na。

[0306] 在具体的实施方案中, 染料共吸附有次磷酸。次磷酸的一个优选的实例为双(3, 3-二甲基-丁基)-次磷酸(DINHOP), 如 M. Wang 等人, Dalton Trans., 2009, 10015-10020 中所公开的。

[0307] 例如, 染料敏化太阳能电池包括光电极、对电极和在光电极与对电极之间的电解质组合物或电荷传输材料, 并且其中敏化染料吸附在光电极的表面上, 在朝向对电极的侧面上。

[0308] 根据本发明的器件的优选实施方案, 其包括半导体、如上所述的电解质组合物和对电极。

[0309] 根据本发明的优选的实施方案, 半导体基于选自 Si、TiO₂、SnO₂、Fe₂O₃、WO₃、ZnO、Nb₂O₅、CdS、ZnS、PbS、Bi₂S₃、CdSe、GaP、InP、GaAs、CdTe、CuInS₂ 和 / 或 CuInSe₂ 的材料。优选地, 半导体包括介孔表面, 从而增加任选地被染料覆盖和与电解质接触的表面。优选地, 半导体存在于玻璃载体或塑料或金属箔上。优选地, 所述载体是导电的。

[0310] 本发明的器件优选地包括对电极。例如, 在玻璃(分别为 FTO- 或 ITO- 玻璃)上的氟掺杂的氧化锡或锡掺杂的氧化铟, 所述玻璃涂覆有 Pt、优选地导电的同素异形体的碳、聚苯胺或聚(3, 4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)。金属基底如不锈钢或钛片材可以是除玻璃以外的可能的基底。

[0311] 本发明的器件可以通过简单地用本发明的电解质组合物替代电解质而制造成现有技术的相应器件。例如, 在染料敏化太阳能电池的情况中, 器件组件公开于许多专利文献中, 例如 W091/16719 (实施例 34 和 35) 而且还公开于科学文献中, 例如在 Barbé, C. J., Ar

endse, F., Comte, P., Jirousek, M., Lenzmann, F., Shklover, V., **Grätzel**, M. J. Am. Ceram. Soc. 1997, 80, 3157; 和 Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Comte, P., Charvet, R., Humphry-Baker, R., **Grätzel**, M. J. Phys. Chem. B2003, 107, 14336 中。

[0312] 优选地,敏化半导体材料充当光阳极。优选地,对电极为阴极。

[0313] 本发明提供了用于制备光电电池的方法,包括使本发明的电解质组合物与半导体的表面接触的步骤,所述表面任选地涂覆有敏化剂。优选地,所述半导体选自以上给出的材料,所述敏化剂优选地选自以上公开的量子点和/或染料,特别优选地选自染料。

[0314] 优选地,电解质组合物可以简单地倾倒在半导体上。优选地,通过在电池的内腔中通过在对电极中的孔建立真空并加入电解质组合物,将其施加到已经包括对电极的完整的器件,如参考文献 Wang 等人, J. Phys. Chem. B2003, 107, 14336 中所公开的。

[0315] 现在将借助以下实施例说明本发明,而不限其范围。即使没有进一步的评论,认为本领域技术人员将能够在最广泛的范围内利用以上描述。因此,优选的实施方式和实施例应仅视为描述性的公开,绝不是以任何方式限制。

[0316] 借助拉曼和 NMR 光谱和 X 射线分析表征物质。通过使用 Bruker Avance III Spektrometer 在氘代溶剂丙酮- D_6 或 CD_3CN 中测量 NMR- 光谱,用氘锁定。对不同的核的共振频率为: ^1H : 400, 17MHz, ^{11}B : 128, 39MHz, ^{31}P : 161, 99MHz 和 ^{13}C : 100, 61MHz。使用以下参比: TMS 用于 ^1H 和 ^{13}C 光谱和 $BF_3 \cdot Et_2O$ 用于 ^{11}B 光谱。

实施例:

[0317] 实施例 1: 氢基-三氰基-硼酸钾 $K[BH(CN)_3]$

[0318] $2Na[BH_4] + 3\{4KSCN + K_2[Zn(SCN)_4]\} \rightarrow$

[0319] $2K[BH(CN)_3] + 3ZnS + 3H_2S + 2NaSCN + 16KSCN$

[0320] 1.08g (28.5mmol) $NaBH_4$ 和 27g (3.04mol) $\{4KSCN + K_2[Zn(SCN)_4]\}$ 的混合物在 $185^\circ C$ 下于真空中加热 5 小时。冷却至室温后,将反应混合物溶于 $200cm^3$ 水并滤出 ZnS 的沉淀。使用 $100cm^3$ 的 36%-ige HCl 处理溶液,并在 $50-60^\circ C$ 下于真空中蒸馏水。使用 $250cm^3$ 的四氢呋喃萃取残留物,并滤出不溶性沉淀。在真空中蒸发溶剂并将残留物溶于 $100cm^3$ 的水中。过滤并使用 $50cm^3$ 的 36%-ige HCl 处理后,在 $50-60^\circ C$ 下于真空中蒸发溶液。将残留物溶于 $150cm^3$ 的乙腈中。过滤溶液并在真空中蒸发。将残留物溶于 $50cm^3$ 的 36%-ige HCl 中。搅拌溶液 12 小时并在 $50-60^\circ C$ 下于真空中蒸发。将残留物溶于 $10cm^3$ 的水中。使用 K_2CO_3 中和溶液并过滤。使用四氢呋喃 ($50+20+20cm^3$) 从该溶液中萃取产物。使用 K_2CO_3 干燥 THF 溶液并蒸发。在真空中干燥残留物。获得 0.43g 的 $K[BH(CN)_3]$ 。产物含有约 10-15% 的 $K[BH_2(CN)_2]$ 。

[0321] 可以通过在 $100^\circ C$ 下使用 36%-ige HCl 处理 15 小时,接着通过使用乙腈萃取来实现进一步的纯化。

[0322] $K[BH(CN)_3]$: $a=4.0558(3)$, $b=8.6645(5)$, $c=9.3318(8)$ Å, $\alpha=104.127(7)^\circ$, $\beta=100.542(7)^\circ$, $\gamma=90.110(5)^\circ$, $V=312.27$, $Z=2$, $P=1$, $t=150K$ 。

[0323] 实施例 2: 氢基-三氰基-硼酸钾 $K[BH(CN)_3]$

[0324] $K[B(CN)_4] + 2Na \rightarrow Na_2[B(CN)_3] + KCN$

[0325]



[0326] 向 21.0g (136mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ 和 6.3g (274mmol) Na 中, 通过使用干冰 (-78°C) 冷却反应容器来冷凝约 100cm^3 的液氨。将反应混合物缓慢温热至 -40 至 -30°C (在冷浴中的温度) 直到放热反应开始。反应混合物形成两相: 上层具有深蓝色的在 NH_3 中的 Na; 底层具有橙红色的在 NH_3 中的 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 。实际上, 深蓝色在 30-50 分钟内完全消失。这表明反应完成。反应混合物在惰性气氛 (Ar) 中缓慢升温至室温, 导致氨蒸发。残留物在真空中抽约 10 分钟 (以除去痕量的氨) 并使用 100cm^3 的水处理。在室温下约 30 分钟内 (如果痕量的未反应的 Na 留在反应混合物中, 建议冷却反应容器), 黄色的固体 $\text{Na}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 消失并形成透明的在水中的无色溶液。将反应混合物的体积缩减至 $40-50\text{cm}^3$ 。使用 22g K_2CO_3 和 100cm^3 的四氢呋喃 (THF) 处理残留物。分离 THF 相并使用 50cm^3 的四氢呋喃萃取水相两次。使用 K_2CO_3 干燥合并的 THF 溶液, 过滤并蒸发溶剂。使用 CH_2Cl_2 ($2 \times 50\text{cm}^3$) 洗涤残留物并在真空中干燥。 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 的产量为 17.6g (100%)。

[0327] ^{11}B -NMR: δ , ppm = -40.2d , $^1\text{J}_{\text{B,H}} = 98\text{Hz}$ 。

[0328] $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (溶剂: 乙腈 $-d_3$): δ , ppm = 1.77s (BH, 1H)。

[0329] 拉曼光谱, ν , cm^{-1} , $\text{K}[\text{HB}(\text{CN})_3]$:

[0330] 2462s , 2430m , 2235s , 2222vs , 1058w , 728w , 522w , 498vw , 348s , 180s , 171s 。

[0331] 实施例 3: 氢基 - 三氰基 - 硼酸钾 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$

[0332] $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4] + \text{KOH} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3] + \text{KCN}$

[0333] 10g (65mmol) $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ 和 22g (334mmol) $\text{KOH} \cdot 0.55\text{H}_2\text{O}$ 在 20cm^3 的二甘醇二甲醚中的混合物在 $160-165^\circ\text{C}$ 下搅拌并加热 80 分钟。冷却至室温后, 将反应混合物溶于 40cm^3 的水中并使用四氢呋喃 ($3 \times 100\text{cm}^3$) 萃取。使用 K_2CO_3 干燥 THF 萃取物, 过滤并在真空中除去混合物的所有挥发性组分。使用 100cm^3 的 36%-ige HCl 处理残留物, 并在 $50-60^\circ\text{C}$ 下在真空中蒸发溶液。将残留物溶于 50cm^3 的乙腈, 并向该溶液中加入 50cm^3 的 CH_2Cl_2 。过滤混合物并使用 450cm^3 的 CH_2Cl_2 稀释。滤出沉淀 ($\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3] \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$) 并以 CH_2Cl_2 洗涤。产物 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3] \cdot x\text{CH}_3\text{CN}$ 在 50°C 下在真空中干燥 15 小时。固体 $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 的产量为 6.0g (72%)。

[0334] 产物借助 NMR 光谱表征。 ^{11}B -NMR 和 $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR 光谱与在实施例 2 中所描述的光谱相同。

[0335] 实施例 4: $\text{M}_2[\text{B}(\text{CN})_3]$ 的合成, ($\text{M}=\text{Li}$ 、 Na 、 K)

[0336] $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4] + 2\text{M} \rightarrow \text{M}_2[\text{B}(\text{CN})_3] + \text{MCN}$

[0337] $\text{M}=\text{Li}$ 、 Na 、 K

[0338] 将 30mmol 的 $\text{M}[\text{B}(\text{CN})_4]$ (Merck KGaA, Darmstadt) 和 60mmol M ($\text{M}=\text{Li}$ 、 Na 或 K) 置于在惰性气氛下的 100cm^3 的玻璃烧瓶中 (手套箱)。通过使用干冰 (-78°C) 冷却反应容器, 将约 30cm^3 的液氨冷凝到该混合物中。将反应混合物的温度缓慢升高至 -40°C (冷浴中的温度) 直到放热反应开始。在反应过程中, 碱金属在氨中的溶液的蓝色消失, 并从橙色溶液中形成黄色沉淀。K 的反应时间为约 30 分钟; 对于 Na 为约 1 小时, 而对于 Li 为 2 小时。副产物 MCN 可以在 -78°C 下 (在 $\text{M}=\text{K}$ 或 Na 的情况下) 使用液氨洗去, 或 (在 LiCN 的情况下) 使

用四氢呋喃洗去,基本纯的 $M_2[B(CN)_3]$ 在室温下在真空中干燥。

[0339] 拉曼光谱, ν , cm^{-1} :

[0340] $\text{Na}_2[B(CN)_3]$: 2105vs, 2040s, 2013vs, 1993vs, 1154w, 1113w, 577/552m, 506w, 174vs

[0341] $\text{K}_2[B(CN)_3]$: 2098vs, 2040s, 2022vs, 1997vs, 1137w, 1115w, 561/551m, 502w, 194vs

[0342] $[B(CN)_3]^{2-}$ 二价阴离子的 NMR- 光谱(溶剂: ND_3 , 在 -40°C 下; 参比物质 $\text{K}[B(CN)_4]$): $\delta(^{11}\text{B}) = -38.6\text{ppm}$ 和 $\delta(^{13}\text{C}) = 122.3\text{ppm}$:

[0343] NMR^{11}B , δ , ppm: -45.3 , $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 92\text{Hz}$

[0344] NMR^{13}C , δ , ppm: 157.7 , $^1J(^{11}\text{B}, ^{13}\text{C}) = 93\text{Hz}$

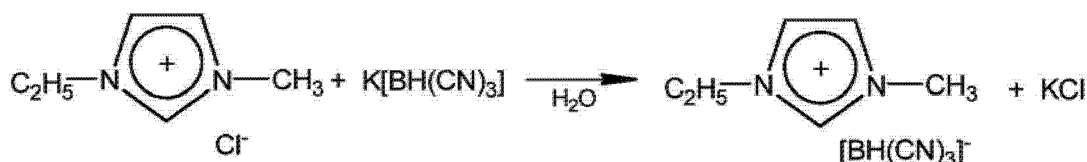
[0345] $\text{K}_2[B(CN)_3]$ 在 230°C 以上放热分解(DSC 开始)并变色(褐色)。

[0346] 黄色的盐 $M_2[B(CN)_3]$ 与水定量地水解成相应的氢基-三氰基硼酸盐, $M[BH(CN)_3]$ 可以从水溶液中以定量的产量作为纯的盐分离。

[0347] $M_2[B(CN)_3] + \text{H}_2\text{O} \rightarrow M[BH(CN)_3] + \text{MOH}$ ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)

[0348] 实施例 5: 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氢基-三氰基-硼酸盐 $[\text{EMIM}][\text{BH}(\text{CN})_3]$

[0349]



[0350] 将溶于 50cm^3 水的 10.0g (79mmol) $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 和在 50cm^3 水中的 11.6g (79mmol) 1-乙基-3-甲基咪唑鎓氯化物 $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 在室温下混合在一起。使用二氯甲烷 ($100+50+50\text{cm}^3$ 的 CH_2Cl_2) 萃取产物 1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氰基氢基硼酸盐。使用水 ($50+50\text{cm}^3$) 洗涤有机相两次并使用 Na_2SO_4 干燥。蒸发掉溶剂并在约 40°C 下在真空中干燥残留物 15 小时。在室温下,液体 1-乙基-3-甲基咪唑鎓三氰基氢基硼酸盐 $[\text{EMIM}][\text{BH}(\text{CN})_3]$ 的产量为 12.2g (77%)。

[0351] 残留的水: 15ppm 。

[0352] 氯化物杂质: 9ppm (离子色谱法)

[0353] 粘度: $12.2\text{mPa} \cdot \text{s}$ (20°C)。

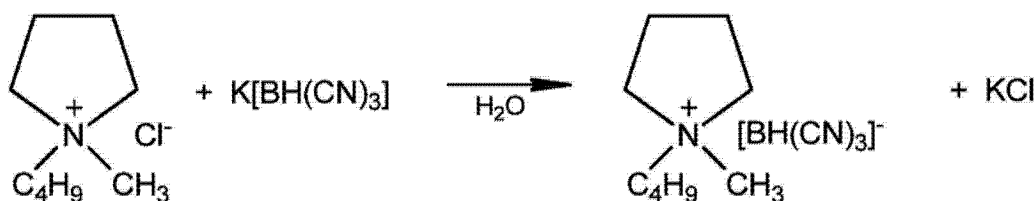
[0354] 分解温度: 277°C 以上 (DSC/TGA; 开始)。

[0355] $^1\text{H}\{^{11}\text{B}\}$ -NMR (溶剂: 乙腈- D_3): δ , ppm = 1.49t (CH_3 , 3H), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{Hz}$; 1.77s (BH , 1H); 3.86s (CH_3 , 3H); 4.20q (CH_2 , 2H), $^3J_{\text{H,H}} = 7.3\text{Hz}$; 7.36d , d (CH , H); 7.42d , d (CH , H), $^3J_{\text{H,H}} = 1.7\text{Hz}$; 8.46br. s (CH , 1H)。

[0356] ^{11}B -NMR (溶剂: 乙腈- D_3): δ , ppm = -40.2s , $^1J_{\text{B,H}} = 97\text{Hz}$ 。

[0357] 实施例 6: 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓氢基-三氰基-硼酸盐 $[\text{BMPL}][\text{BH}(\text{CN})_3]$

[0358]



[0359] 将溶于 20cm^3 水中的 7.3g (57mmol) $\text{K}[\text{BH}(\text{CN})_3]$ 和在 20cm^3 水中的 10.1g (57mmol)

1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓氯化物 [BMPL]Cl 在室温下混合在一起。使用二氯甲烷 (100+50+50cm³ 的 CH₂Cl₂) 萃取产物 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氰基氢基硼酸盐。使用水 (50+50cm³) 洗涤有机相两次并使用 Na₂SO₄ 干燥。蒸发掉溶剂并在约 45℃ 下在真空中干燥残留物 16 小时。在室温下, 液体 1-丁基-1-甲基吡咯烷鎓三氰基氢基硼酸盐 [BMPL][BH(CN)₃] 的产量为 12.6g (96%)。

[0360] ¹H{¹¹B}-NMR(溶剂:乙腈-D₃): δ, ppm=0.98t(CH₃, 3H), ³J_{H,H}=7.3Hz; 1.40t.q(CH₂, 2H), ³J_{H,H}=7.4Hz, 1.70-1.80m(CH₂, 2H); 1.79s(BH, 1H), 2.18m(2CH₂, 4H); 2.98s(CH₃, 3H); 3.26m, (CH₂, 2H); 3.44m(2CH₂, 4H)。

[0361] ¹¹B-NMR(溶剂:乙腈-D₃): δ, ppm=-40.1s, ¹J_{B,H}=98Hz。

[0362] 粘度:26.6mPa·s(20℃)。

[0363] 分解温度:280℃以上(DSC/TGA;开始)。

[0364] 实施例 7:N,N,N-三-正丁基-N-甲基铵氢基-三氰基-硼酸盐

[0365] [n-Bu₃NCH₃][BH(CN)₃]

[0366]



[0367] 将溶于 50cm³ 水中的 8.84g (68.5mmol) K[BH(CN)₃] 和在 50cm³ 水中的 16.2g (68.7mmol) N,N,N-三-正丁基-N-甲基铵氯化物 [n-Bu₃NCH₃]Cl 在室温下混合在一起。使用二氯甲烷 (100+50+50cm³ 的 CH₂Cl₂) 萃取产物 N,N,N-三-正丁基-N-甲基铵三氰基氢基硼酸盐。使用水 (50+50cm³) 洗涤有机相两次并使用 Na₂SO₄ 干燥。蒸发掉溶剂并在约 45℃ 下于真空中干燥残留物 1 天。室温下, 液体 N,N,N-三-正丁基-N-甲基铵三氰基氢基硼酸盐 [n-Bu₃NCH₃][BH(CN)₃] 的产率为 16.4g (82%)。

[0368] 氯化物杂质的含量:24ppm (离子色谱法)。

[0369] 粘度:149mPa·s(20℃)。

[0370] ¹H{¹¹B}-NMR(溶剂:丙酮-D₆): δ, ppm=1.00t(3CH₃, 9H), ³J_{H,H}=7.4Hz; 1.43m(3CH₂, 6H); 1.80s(BH, 1H), 1.75-1.86m(3CH₂, 6H); 3.15s(CH₃, 3H), 3.40m, (3CH₂, 6H)。

[0371] ¹¹B-NMR(溶剂:丙酮-D₆): δ, ppm=-40.0d, ¹J_{B,H}=97Hz。

[0372] 实施例 8:四-正丁基磷氢基-三氰基硼酸盐 [n-Bu₄P][BH(CN)₃]

[0373]



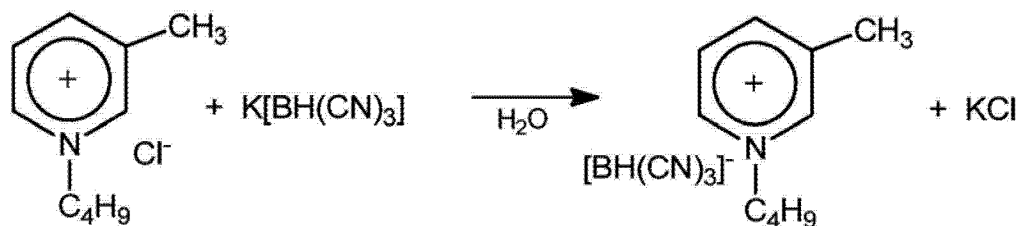
[0374] 将溶于 10cm³ 水中的 1.93g (15.0mmol) K[BH(CN)₃] 和 10.4g (10.5cm³, 15.0mmol) 40% 水溶液四-正丁基磷氢氧化物 [n-Bu₄P]OH 在室温下混合在一起。使用二氯甲烷 (100+50+50cm³ 的 CH₂Cl₂) 萃取产物四-正丁基磷三氰基氢基-硼酸盐。使用水 (50+50cm³) 洗涤有机相两次并使用 Na₂SO₄ 干燥。蒸发掉溶剂并在约 45℃ 下于真空中干燥残留物 2 天。在室温下, 液体四-正丁基磷三氰基氢基硼酸盐 [n-Bu₄P][BH(CN)₃] 的产量为 4.86g (89%)。

[0375] ¹H{¹¹B}-NMR(溶剂:丙酮-D₆): δ, ppm=0.98t(4CH₃, 12H), ³J_{H,H}=7.3Hz; 1.53m(4CH₂, 8H); 1.62-1.74m(4CH₂, 8H); 1.80s(BH, 1H), 2.36m, (4CH₂, 8H)。

[0376] ¹¹B-NMR(溶剂:丙酮-D₆): δ, ppm=-40.0d, ¹J_{B,H}=97Hz。

[0377] 实施例 9:1-丁基-3-甲基吡啶鎓氢基-三氰基-硼酸盐 [BMPy][BH(CN)₃]

[0378]



[0379] 将溶于 35cm³ 水中的 8.08g (62.7mmol) K[BH(CN)₃] 和溶于 18cm³ 水中的 11.63g (62.6mmol) 的 1-丁基-3-甲基吡啶鎓氯化物 [BMPy]Cl 在室温下混合在一起。使用二氯甲烷 (100+50+50cm³ 的 CH₂Cl₂) 萃取产物 1-丁基-3-甲基吡啶鎓三氰基氢基硼酸盐。使用水 (50+50cm³) 洗涤有机相两次并使用 Na₂SO₄ 干燥。蒸发掉溶剂并在约 40℃ 于真空中干燥残留物一天。在室温下, 液体 1-丁基-3-甲基吡啶鎓三氰基氢基硼酸盐 [BMPy][BH(CN)₃] 的产量为 13.64g (91%)。

[0380] ¹H-NMR (溶剂: 丙酮-D₆): δ, ppm=0.99t (CH₃, 3H), ³J_{H,H}=7.5Hz; 1.45m (CH₂, 2H); 1.74d (1H, BH), ¹J_{H,B}=97Hz; 2.09m (CH₂, 2H); 2.63s (CH₃, 3H), 4.72t (CH₂, 2H), ³J_{H,H}=7.6Hz; 8.10d, d (CH, 1H), ³J_{H,H}=7.0Hz; 8.50d (CH, 1H), ³J_{H,H}=8.0Hz; 8.88d (CH, 1H), ³J_{H,H}=6.1Hz; 8.94s (CH, 1H)。

[0381] ¹¹B-NMR (溶剂: 丙酮-D₆): δ, ppm=-40.1d, ¹J_{B,H}=97Hz。

[0382] 实施例 10: 三乙基-硫鎓氢基-三氰基-硼酸盐 [(C₂H₅)₃S]⁺[BH(CN)₃]⁻

[0383] K[BH(CN)₃]+[(C₂H₅)₃S]I+AgCl → [(C₂H₅)₃S][BH(CN)₃]+KCl+AgI

[0384] 使用 27mL 37% HCl 处理 52.34g (308mmol) AgNO₃ 在 200mL 水中的溶液。滤出沉淀 (AgCl) 并使用 200mL 水洗涤 5 次。以这种方式获得的 AgCl 在 50mL 水中与 14.45g (58.7mmol) 的三乙基硫鎓碘化物 [Et₃S]I 剧烈搅拌 24 小时。滤出黄色沉淀并将三乙基硫鎓氯化物 [Et₃S]Cl 的水溶液与 7.61g (59.0mmol) 的氢基-三氰基-硼酸钾 K[BH(CN)₃] 反应。使用 100+50+50mL CH₂Cl₂ 萃取反应混合物。使用 10+10+10mL 的水洗涤有机相并使用 Na₂SO₄ 干燥。过滤溶液并蒸发掉溶剂。在 40-50℃ 于真空中干燥残留物过夜。获得 10.50g (50.2mmol) 的液体三乙基硫鎓氢基-三氰基-硼酸盐 [Et₃S][BH(CN)₃], 基于使用的三乙基硫鎓碘化物计算, 产率为 86%。使用 NMR 光谱表征产品。

[0385] [BH(CN)₃]⁻

[0386] ¹H-NMR (溶剂: CD₃CN), δ, ppm: 1.79q, ¹J(¹H, ¹¹B)=98Hz。

[0387] ¹¹B-NMR (溶剂: CD₃CN), δ, ppm: -40.1d, ¹J(¹H, ¹¹B)=98Hz, ¹J(¹³C, ¹¹B)=66Hz。

[0388] ¹³C-NMR (溶剂: CD₃CN), δ, ppm: 128.2q, d, ¹J(¹³C, ¹¹B)=66Hz, ¹J(¹H, ¹³C)=13Hz,

[0389] [(C₂H₅)₃S]⁺

[0390] ¹H-NMR (溶剂: CD₃CN), δ, ppm: 1.43t (CH₃), ³J_{H,H}=7.45Hz, ¹J_{H,C}=131Hz; 3.23q (CH₂), ³J_{H,H}=7.41Hz, ¹J_{H,C}=146Hz。

[0391] ¹³C-NMR (溶剂: CD₃CN), δ, ppm: 9.0q, m (CH₃), ¹J_{C,H}=131Hz, ²J_{C,H}=4Hz; 33.3t, m (CH₂), ¹J_{C,H}=146Hz, ^{2,3}J_{C,H}=2-4Hz, ¹J_{C,C}=34Hz。

[0392] 三乙基-硫鎓氢基-三氰基-硼酸盐 [Et₃S][BH(CN)₃] 的粘度和密度:

[0393]

温度, °C	粘度, mPa · s	密度, g/cm ³
20	14, 65	0, 981
40	8, 45	0, 967
60	5, 50	0, 954
80	3, 87	0, 941

[0394] 实施例 11 :二苯基 - 碘鎓氢基 - 三氰基 - 硼酸盐 $[(C_6H_5)_2I]^+[BH(CN)_3]^-$

[0395] $K[BH(CN)_3]+[(C_6H_5)_2I]Cl \cdot H_2O \rightarrow [(C_6H_5)_2I][BH(CN)_3]+KCl+H_2O$

[0396] 将 0.90g (6.98mmol) 的 $K[BH(CN)_3]$ 在 10mL H_2O 中的溶液和 2.27g (6.80mmol) 的二苯基碘鎓氯化物一水合物 $[Ph_2I]Cl \cdot H_2O$ 在 150mL CH_2Cl_2 中的溶液混合在一起。使用 100mL 的水稀释反应混合物并在漏斗中分离两相系统。使用 20mL CH_2Cl_2 另外地萃取水相两次。使用 50mL 的水洗涤合并的有机相并使用 Na_2SO_4 干燥。过滤溶液并蒸馏出溶剂。残留物在 40-50°C 下于真空中干燥过夜。获得 2.35g (6.34mmol) 的二苯基 - 碘鎓氢基 - 三氰基 - 硼酸盐 $[(C_6H_5)_2I][BH(CN)_3]$ 。基于使用的二苯基碘鎓氯化物一水合物计算,产率为 93%。使用 NMR 光谱表征产物。

[0397] $[BH(CN)_3]^-$

[0398] ^1H -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 1.90q, $^1J(^1H, ^{11}B)=98Hz$ 。

[0399] ^{11}B -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: -39.9d, $^1J(^1H, ^{11}B)=98Hz$ 。

[0400] ^{13}C -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 128.2q, d, $^1J(^{13}C, ^{11}B)=66Hz$, $^1J(^1H, ^{13}C)=13Hz$,

[0401] $[(C_6H_5)_2I]^+$

[0402] ^1H -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 7.55t (CH, 4H), $^3J_{H,H}=7.5Hz$, 7.69t (CH, 2H), $^3J_{H,H}=7.5Hz$, 8.14d, d (CH, 4H), $^3J_{H,H}=8.5Hz$, $^4J_{H,H}=0.8Hz$ 。

[0403] ^{13}C -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 114.3t, q (2C), $J_{C,H}=11.9Hz$, $J_{C,H}=2.1Hz$; 133.2d, d (4C), $^1J_{C,H}=167Hz$, $J_{C,H}=8.1Hz$; 133.7d, t (2C), $^1J_{C,H}=165Hz$, $J_{C,H}=7.4Hz$; 136.0d, m (4C), $^1J_{C,H}=169Hz$, $J_{C,H}=7-8Hz$ 。

[0404] 实施例 12 :二甲苯基 - 碘鎓氢基 - 三氰基 - 硼酸盐 $[(4-CH_3C_6H_4)_2I]^+[BH(CN)_3]^-$

[0405] $K[BH(CN)_3]+[4-CH_3C_6H_4)_2I][PF_6] \rightarrow [(4-CH_3C_6H_4)_2I][BH(CN)_3]+K[PF_6]$

[0406] 将 0.832g (6.45mmol) 的 $K[BH(CN)_3]$ 在 10mL CH_3CN 中的溶液和 2.680g (5.90mmol) 的二甲苯基 - 碘鎓六氟磷酸盐 $[(4-CH_3C_6H_4)_2I][PF_6]$ 在 5mL CH_3CN 中的溶液混合在一起。滤出沉淀并在旋转蒸发仪上蒸发溶液。将残留物溶于 20mL CH_2Cl_2 中,滤出沉淀并使用 10mL CH_2Cl_2 洗涤。在旋转蒸发仪上蒸发溶剂并在 40-50°C 下于真空中干燥过夜。获得 2.226g (5.58mmol) 的二甲苯基 - 碘鎓氢基 - 三氰基 - 硼酸盐 $[(4-CH_3C_6H_4)_2I][BH(CN)_3]$ 。基于使用的二甲苯基碘鎓六氟磷酸盐计算,产率为 95%。使用 NMR 光谱表征产物。

[0407] $[BH(CN)_3]^-$

[0408] ^1H -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 1.85q, $^1J(^1H, ^{11}B)=99Hz$ 。

[0409] ^{11}B -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: -40.0d, $^1J(^1H, ^{11}B)=99Hz$ 。

[0410] ^{13}C -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 128.3q, d, $^1J(^{13}C, ^{11}B)=66Hz$, $^1J(^1H, ^{13}C)=13Hz$ 。

[0411] $[(4-CH_3C_6H_4)_2I]^+$

[0412] ^1H -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 2.38s (CH_3 , 3H); 7.36d (CH, 4H), $^3J_{\text{H,H}}=8.3\text{Hz}$; 7.99d (CH, 4H), $^3J_{\text{H,H}}=8.4\text{Hz}$ 。

[0413] ^{13}C -NMR (溶剂: CD_3CN), δ , ppm: 21.4q, t (2C, 2CH_3), $^1J_{\text{C,H}}=128\text{Hz}$, $^3J_{\text{C,H}}=4.2\text{Hz}$; 110.7 t (2C), $J_{\text{C,H}}=12.0\text{Hz}$; 134.0d, d, q (4C), $^1J_{\text{C,H}}=164\text{Hz}$, $J_{\text{C,H}}=5.8\text{Hz}$; 136.0d, d (4C), $^1J_{\text{C,H}}=170\text{Hz}$, $J_{\text{C,H}}=5.7\text{Hz}$; 145.2t, q (2C), $J_{\text{C,H}}=6.5\text{Hz}$ 。

[0414] 实施例 A: 组合物和器件

[0415] 合成以下的电解质组合物以证明与含有 emim TCB 的现有技术的电解质组合物的比较在染料敏化太阳能电池中根据本发明的电解质组合物的应用。

[0416] 通过混合如以下所列出的以重量%计的: 1,3-二甲基咪唑鎓碘化物(mmimI)、1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(pmimI)、碘、N-丁基苯并咪唑(NBB)和胍鎓硫氰酸盐(guaSCN)和所示的相应离子液体中的一种或多种来制备电解质组合物, 所述离子液体如 emim TCB 和 emim[BH(CN)₃] (emim MHB) 或 bmp1 TCB 和 bmp1[BH(CN)₃] (N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓一氢基三氰基硼酸盐=bmp1 MHB)。

[0417]

电解质 1	摩尔比[%]	以重量%计的理论值
I_2	3.1	3.5
mmim I	22.4	22.0
pmim I	22.4	24.8
guaSCN	1.2	0.6
NBB	6.2	4.8
emim TCB	44.7	44.3
总量	100	100

[0418] 将电解质 1 测量三次。

[0419]

电解质 2	摩尔比[%]	以重量%计的理论值
I_2	3.1	3.6
mmim I	22.4	22.8
pmim I	22.4	25.7
guaSCN	1.2	0.7
NBB	6.2	4.9

[0420]

emim [BH(CN) ₃]	44.8	42.3
总量	100	100

[0421] 将电解质 2 测量三次。

[0422]

电解质 3	重量%
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
emim TCB	60
总量	100

[0423] 将电解质 3 测量两次。

[0424]

电解质 4	重量%
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
emim [BH(CN) ₃]	60
总量	100

[0425] 将电解质 4 测量两次。

[0426]

电解质 5	重量%
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
bmp1 TCB	60
总量	100

[0427] 将电解质 5 测量两次。

[0428]

电解质 6	重量%
I ₂	1.3
mmim I	35
guaSCN	0.7
NBB	3
bmp1 [BH(CN) ₃]	60
总量	100

[0429] 将电解质 6 测量两次。

[0430] 以上引用的化合物是有市售的或根据已知的文献方法合成。

[0431] 用于以下测量的染料敏化太阳能电池(母掩模)购自 ISE (Institut für solare Energiesysteme, Freiburg), 序列号 010311, 其根据 US5, 728, 487 或 W02007/093961 的公开内容制造:

[0432] 所使用的二氧化钛糊购自 Dyesol, Australia, 序列号 DSL18NRT 和 DSL18NRT A0。

[0433] 将二氧化钛丝网印刷三次:使用二氧化钛糊 DSL18NRT (每层厚度 =2 μm) 两次,并使用二氧化钛糊 DSL18NRT A0 (层厚度 5 至 6 μm) 一次。

[0434] 使用 30mg Z907 染料在 62.5ml 乙醇中的溶液冲洗母掩模 6 小时。

[0435] 将如上所述的电解质组合物填充进制备的母掩模的内部空间中以生产相应的器件。

[0436] 染料 Z907 为两性钌敏化剂 Ru(2, 2'-二吡啶 4, 4'-二羧酸)(4, 4'-二壬基-2, 2'-二吡啶)(NCS)₂ 或同义的 [Ru(H2dcbpy)(dnbpy)(NCS)₂]。

[0437] 光电流-电压曲线的测量在来自 Abet Technologies, Model11018 的 Solarsimulator Sun2000 上进行,在 1Sun 照度下,对放置在黑钢板(black plate)上的含有电解质 1 至 6 的如上所述制造的器件进行温度控制,冷却至 25℃。太阳能电池的测量面积为 5mm 至 25mm。

[0438] 能量转换效率一般地是能量转换机器的有用的输出与光辐射的输入之间的比例,在能源方面,通过使用可调节的电阻性负载以优化电力输出来测定。

[0439] 表 1 总结了作为平均值的以上引用的电解质组合物的测量结果:

[0440]

电解质	J _{sc} [mAcm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF[%]	η [%]
1*	9.0	0.65	66.8	3.9
2	8.9	0.67	67.8	4.1
3*	7.2	0.62	57.5	2.6
4	7.85	0.62	60.8	3.0

5*	4.65	0.62	54.5	1.6
6	5.1	0.62	53.5	1.7

[0441] * 不根据本发明

[0442] J_{sc} = 短路电流

[0443] V_{oc} = 开路电压

[0444] FF = 填充因数

[0445] η = 功率转换效率

[0446] 表 1 记载了如果使用相同的阳离子,那么包含氢基三氰基硼酸根作为阴离子的电解质的性能比包含 TCB 作为阴离子的电解质更好或与其等同。

[0447] 实施例 B :组合物和器件

[0448] 合成以下的电解质组合物以证明根据本发明的电解质组合物与含有 emim TCB 的现有技术的电解质组合物相比的优点。

[0449] 通过混合如以下所列出的以重量 % 计的:1,3-二甲基咪唑鎓碘化物(mmimI)、1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(pmimI)、1-丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(pmimI)、1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓碘化物(烯丙基MIMI)、碘、N-丁基苯并咪唑(NBB)、胍鎓硫氰酸盐(guaSCN)、丁内酯(GBL)和四亚乙基乙二醇二甲醚(TG)和如上所述的相应的离子液体中的一种或多种来制备电解质组合物,所述离子液体如 emimTCB、B3MPYR TCB (1-丁基-3-甲基-吡啶鎓四氰基硼酸盐)、emim[BH(CN)₃]、bmp1[BH(CN)₃] (N-丁基-N-甲基吡咯烷鎓氢基三氰基硼酸盐)或 B3MPYR[BH(CN)₃] (1-丁基-3-甲基-吡啶鎓氢基三氰基硼酸盐)。

[0450]

电解质 7	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5
emim TCB	25
GBL	25
总量	100

[0451]

电解质 8	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5
emim MHB	25
GBL	25
总量	100

[0452]

电解质 9	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5

[0453]

NBB	5
emim TCB	25
TG	25
总量	100

[0454]

电解质 10	重量%
I ₂	3.5
pmim I	21
mmim I	20
guaSCN	0.5
NBB	5
emim MHB	25
TG	25
总量	100

[0455]

电解质 11	重量%
I ₂	4.1
emim I	27.9
mmim I	26.2
guaSCN	0.8
NBB	5.7
emim TCB	35.3
总量	100

[0456]

电解质 12	重量%
I ₂	4.3
emim I	29.0
mmim I	27.2
guaSCN	0.8

[0457]

NBB	5.9
emim MHB	32.8
总量	100

[0458]

电解质 13	重量%
I ₂	4.3
emim I	15
mmim I	14.2
烯丙基 MIMI	15.1
guaSCN	0.8
NBB	5.9
emim TCB	44.7
总量	100

[0459]

电解质 14	重量%
I ₂	4.3
emim I	15
mmim I	14.2
烯丙基 MIMI	15.1
guaSCN	0.8
NBB	5.9
emim MHB	44.7
总量	100

[0460]

电解质 15	重量%
I ₂	3.5
pmim I	24.8
mmim I	22
guaSCN	0.6

[0461]

NBB	4.8
b3mpyr TCB	44.6
总量	100

[0462]

电解质 16	重量%
I ₂	3.5
pmim I	24.8
mmim I	22
guaSCN	0.6
NBB	4.8
b3mpyr MHB	44.6
总量	100

[0463] 以上引用的化合物是有市售的或根据已知的文献方法合成。

[0464] 用于以下测量的染料敏化太阳能电池(母掩模)购自 ISE (Institut für solare Energiesysteme, Freiburg), 序列号 010311, 其根据 US5, 728, 487 或 W02007/093961 的公开

内容制造：

[0465] 所使用的二氧化钛糊购自 Dyesol, Australia, 序列号 DSL18NRT 和 DSL18NRT A0。

[0466] 将二氧化钛丝网印刷三次：使用二氧化钛糊 DSL18NRT（每层厚度 $=2\mu\text{m}$ ）两次，使用二氧化钛糊 DSL18NRT A0（层厚度 5 至 $6\mu\text{m}$ ）一次。

[0467] 使用 30mg Z907 染料在 62.5ml 乙醇中的溶液冲洗母掩模 4 小时。

[0468] 将如上所述的电解质组合物填充进制备的母掩模的内部空间中以生产相应的器件。

[0469] 染料 Z907 为两性钌敏化剂 $\text{Ru}(2,2' - \text{二吡啶} 4,4' - \text{二羧酸})(4,4' - \text{二壬基} - 2,2' - \text{二吡啶})(\text{NCS})_2$ 或同义的 $[\text{Ru}(\text{H2dcbpy})(\text{dnbpy})(\text{NCS})_2]$ 。

[0470] 光电流 - 电压曲线的测量在来自 Abet Technologies, Model11018 的 Solarsimulator Sun2000 上进行，在 1Sun 照度下，对放置在黑钢板 (black plate) 上的含有电解质 7 至 14 的如上所述制造的器件进行温度控制，冷却至 25°C 。太阳能电池的测量面积为 5mm 至 25mm。

[0471] 能量转换效率一般地是能量转换机器的有用的输出与光辐射的输入之间的比例，在能源方面，通过使用可调节的阻性负载以优化电力输出来测定。

[0472] 表 2 总结了作为平均值的以上引用的电解质组合物的测量结果：

[0473]

电解质	$J_{sc} [\text{mAcm}^{-2}]$	$V_{oc} [\text{V}]$	FF [%]	η [%]
7*	9.9	0.62	67.3	4.2
8	9.8	0.63	0.68	4.2
9*	8.3	0.62	0.61	3.1
10	8.5	0.63	0.59	3.2
11*	8.3	0.62	0.67	3.5
12	8.7	0.62	0.66	3.6
13*	7.5	0.61	0.66	3.0
14	7.3	0.61	0.67	3.0
15*	7.8	0.58	0.45	2.0
16	8.1	0.58	0.44	2.1

[0474] * 不根据本发明

[0475] J_{sc} = 短路电流

[0476] V_{oc} = 开路电压

[0477] FF = 填充因数

[0478] η = 功率转换效率

[0479] 表 2 记载了如果使用相同的阳离子,那么包含氢基三氰基硼酸根作为阴离子的电解质的性能比包含 TCB 作为阴离子的电解质更好或与其相当。

[0480] 实施例 C :组合物和器件

[0481] 合成以下的电解质组合物以证明根据本发明的电解质组合物(emim MHB)与含有 emim TCB 的相应的电解质组合物相比的意想不到的优点。

[0482] 通过混合如以下所列出的以重量 % 计的:1,3-二甲基咪唑鎓碘化物(mmimI)、碘、N-丁基苯并咪唑(NBB)、胍鎓硫氰酸盐(guaSCN)和所示的相应离子液体中的一种或多种来制备电解质组合物,所述离子液体如 emim TCB、emim[BH(CN)₃] (emim MHB)或 emim TCB 和 emimMHB 的混合物。

[0483] 表 3 :电解质 11 至 15

[0484]

电解质	17*	18	19	20	21
以重量 % 的成分					
I ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
mmimI	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
guaSCN	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
emim TCB	60.0	45.0	30.0	15.0	0.0
emim MHB	0.0	15.0	30.0	45.0	60.0
NBB	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0485] * 不根据本发明

[0486] 染料敏化太阳能电池如 US5,728,487 或 W02007/093961 所公开的进行制造:

[0487] 如 Wang P 等人, J. Phys. Chem. B2003, 107, 14336 所公开的,特别是在第 14337 页中公开的,制备介孔 TiO₂ 电极,以获得由双层结构组成的光阳极。为了制备透明的纳米多孔 TiO₂ 电极,通过使用手动印刷机将含有萘品醇溶剂和直径为 20nm 的锐钛矿相的纳米颗粒 TiO₂ 的丝网印刷糊沉积在透明的导电基底形成 5mm x5mm 的正方形。糊在 120 摄氏度下干燥 10 分钟。然后将含有直径为 400nm 的 TiO₂ 的另一种丝网印刷糊沉积在纳米多孔层的上方以制备不透明的层。然后在 500 摄氏度下烧结双层膜一小时,产生在下面的透明层(7 微米厚)和顶部的不透明层(4 微米厚)。烧结后,在 70 摄氏度下将电极浸入 40mM 的 TiCl₄ 水溶液中(Merck) 30 分钟,然后用纯水充分漂洗。因此, TiCl₄- 处理的电极在 500 摄氏度下干燥 30 分钟,之后进行染料敏化。在 6 摄氏度下将电极浸入染料溶液中 64 小时,所述燃料溶液对于染料 C106 为 0.3mM,对于 DINHOP 为 0.075mM(溶剂混合物乙腈(Merck HPLC 级)和叔丁醇(Merck)v:v=1:1)。使用在上述参考文献中公开的热裂解方法制备对电极。一小滴 5mM 的铂酸溶液(Merck)以 8 μ l/cm² 浇铸并在导电基底上干燥。通过使用 30 微米厚的

Bynel (DuPont, USA) 热熔膜组装染料敏化太阳能电池,通过热来密封住。向内部空间填充进如上所述的每种电解质组合物以制备相应的器件。

[0488] 为了获得准确的光强度水平, Air Mass1.5Global (AM1.5G) 模拟日光根据 Seigo Ito 等人, “Calibration of solar simulator for evaluation of dye-sensitized solar cells”, Solar Energy Materials&Solar Cells, 82, 2004, 421 进行光谱校正。

[0489] 光电流-电压曲线的测量在 Air Mass1.5 模拟日光 (AM1.5) 下进行, 在 1Sun 阳照度下, 对放置在黑钢板上的含有电解质 1 至 4 的如上所述制造的器件进行温度控制, 冷却至 25℃。将 4mm x4mm 的光掩模放置在器件顶部以限定光投射区域。盒间隙为约 20 微米。

[0490] 能量转换效率一般地是能量转换机器的有用的输出和光辐射的输入之间的比例, 在能源方面, 通过使用可调节的阻性负载以优化电力输出来测定。

[0491] 表 4 总结了以上引用的电解质组合物的测量结果:

[0492]

电解质	$J_{sc} [mAcm^{-2}]$	$V_{oc} [V]$	FF	$\eta [\%]$
17*	11.03	0.72	0.73	5.72
18	10.00	0.74	0.68	5.03
19	11.41	0.74	0.73	6.14
20	11.35	0.74	0.74	6.25
21	12.14	0.73	0.76	6.82

[0493] * 不根据本发明

[0494] J_{sc} = 短路电流

[0495] V_{oc} = 开路电压

[0496] FF = 填充因数

[0497] η = 功率转换效率

[0498] 表 4-A 记载了如果使用相同的阳离子, 那么包含一氢基三氰基硼酸根作为阴离子的电解质或包含一氢基三氰基硼酸根和四氰基硼酸根阴离子的混合物的电解质比包含 TCB 作为阴离子的电解质更好。

[0499] 表 4 的电解质的热应力测试 (85℃) 的性能记载了电解质 18、19 和 20 具有高效率的本发明的一氢基三氰基硼酸盐和高稳定性的四氰基硼酸盐。

[0500] 尽管染料敏化的太阳能电池如上所述地制造和测量, 但其具有染料 Z907 和不具有添加剂 DINHOP。

[0501] 表 4-B 总结了以上引用的电解质组合物的测量结果:

[0502]

电解质	$J_{sc} [mAcm^{-2}]$	$V_{oc} [V]$	FF	$\eta [\%]$
17*	10.63	0.71	0.64	4.84

18	11.66	0.72	0.66	5.55
19	11.96	0.71	0.68	5.79
20	12.41	0.71	0.68	6.03
21	11.63	0.73	0.70	5.88

[0503] * 不根据本发明

[0504] J_{sc} = 短路电流

[0505] V_{oc} = 开路电压

[0506] FF = 填充因数

[0507] η = 功率转换效率

[0508] 实施例 D : 组合物和器件

[0509] 合成以下的电解质组合物以证明根据本发明的电解质组合物(emim MHB)与一系列添加剂一起具有意想不到的优点。

[0510] 在具有或不具有以下所列举的添加剂的情况下,通过混合 1,3-二甲基咪唑鎓碘化物(mmimI)、碘、胍鎓硫氰酸盐(guaSCN)、emim[BH(CN)₃] (emim MHB)的混合物来制备电解质组合物。

[0511] guaI 是指胍鎓碘化物。

[0512] 表 5 : 电解质 22 至 26

[0513]

电解质	22	23	24	25	26
以重量 % 计的成分					
I ₂	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5
mmimI	36.7	35.8	36.0	34.8	35.9
guaSCN	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
emim MHB	61.1	59.7	59.9	58.0	59.9
NBB	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0
苯并咪唑	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0
guaI	0.0	0.0	2.0	3.0	0.0
emim SCN	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0

[0514] 如实施例 C 所公开的,使用 Z907、使用染料 C106/DINHOP 和使用染料 D358 制造染料敏化太阳能电池。

[0515] 表 6 总结了以上引用的电解质组合物的测量结果：

[0516]

电解质	$J_{sc} [mAcm^{-2}]$	$V_{oc} [V]$	FF	$\eta [\%]$
Z907				
22	12.05	0.72	0.72	6.30
23	11.04	0.76	0.72	6.00
24	11.80	0.75	0.70	6.20
25	10.63	0.80	0.74	6.62
26	11.83	0.76	0.73	6.60
C106				
22	13.75	0.68	0.71	6.57
23	12.50	0.71	0.73	6.53
D358				
22	12.18	0.65	0.68	5.36
24	12.75	0.64	0.68	5.62
25	10.73	0.72	0.72	5.52
26	11.75	0.67	0.70	5.45

[0517] 实施例 E :组合物和器件

[0518] 合成以下的电解质组合物以证明根据本发明的电解质组合物的意想不到的优点。

[0519] 通过混合 1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓碘化物(emimI)或 1, 1- 二甲基吡咯烷鎓碘化物(mmp1I)、碘、N- 丁基苯并咪唑(NBB)、胍鎓硫氰酸盐(guaSCN)和所述的相应的离子液体来制备电解质组合物,所述离子液体如bmp1 TCB、bmp1 MHB(bmp1=1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓)、三乙基硫鎓一氢基三氰基硼酸盐(et3S MHB)、3- 甲基吡啶鎓一氢基三氰基硼酸盐(B3MPYR MHB)等。

[0520] 表 7 :电解质 27 至 32

[0521]

电解质	27*	28	29*	30	31	32
以重量 % 计的成分						

I ₂	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
emimI	35.0	35.0	0.0	0.0	35.0	35.0
mmpI	0.00	0.00	35.00	35.00	0.00	0.00
guaSCN	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
bmpI TCB	60.0	0.00	60.0	0.00	0.00	0.00
bmpI MHB	0.00	60.0	0.00	60.0	0.00	0.00
et3S MHB	0.00	0.00	0.00	0.00	60.0	0.00
B3MPYR MHB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	60.0
NBB	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

[0522] * 不根据本发明

[0523] 染料敏化的太阳能电池如实施例 C 所公开的制造和测量,但具有染料 Z907。

[0524] 表 8 总结了以上引用的电解质组合物的测量结果:

[0525]

电解质	J _{sc} [mAcm ⁻²]	V _{oc} [V]	FF	η [%]
27*	9.27	0.72	0.60	4.02
28	11.38	0.74	0.64	5.37
29*	5.42	0.71	0.62	2.38
30	7.37	0.72	0.58	3.10
31	11.81	0.71	0.71	5.95
32	11.78	0.69	0.61	4.95

[0526] * 不根据本发明