

# Die Synthese und Charakterisierung neuer Elektrolyte für Tieftemperaturanwendungen in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren

---

---

Dissertation zur Erlangung des Grades  
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der naturwissenschaftliche Fakultät IV  
Chemie und Pharmazie  
Universität Regensburg



vorgelegt von  
**Tobias Herzig**  
Regensburg 2007

<b>Promotionsgesuch eingereicht am:</b>	29.05.2007
<b>Tag des Promotionskolloquiums:</b>	26.06.2007
<b>Diese Arbeit wurde angeleitet von:</b>	Prof. Dr. H. J. Gores
<b>Prüfungsausschuss:</b>	Prof. Dr. Dr. h.c. J. Barthel, Vorsitzender Prof. Dr. H. J. Gores Prof. Dr. G. Schmeer Prof. Dr. J. Daub

**Für meine Eltern**



Unsere größte Schwäche liegt im Aufgeben. Der sichere Weg  
zum Erfolg ist immer, es doch noch einmal zu versuchen.

*Thomas Alva Edison, (1847 - 1931), US-amerikanischer Erfinder.*



## Vorwort

Die vorliegende Dissertationsarbeit entstand im Zeitraum von März 2004 bis Februar 2007 in der Arbeitsgruppe „Elektrochemie“ am Institut für Physikalische Chemie (Solution Chemistry) – der naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie – der Universität Regensburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Heiner Jakob Gores.

Mein erster Dank gilt:

Meinem Doktorvater

**Herrn Prof. Dr. Heiner Jakob Gores**

Er stand mir stets bei praktischen und theoretischen Fragen zur Seite und leistete somit einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit. Aber auch seiner **menschlichen Größe**, sowohl in guten, als auch in schwierigen Zeiten gilt mein höchster Respekt. Außerdem möchte ich mich für seinen unermüdlichen Einsatz für die Arbeitsgruppe bedanken.

Meinen Arbeitskollegen, Herrn **Dipl. Chem. Christian Schreiner**, Herrn **Dipl. Chem. Markus Zistler**, Herrn **Dipl. Chem. Philipp Wachter**, Herrn **Dr. Hans-Georg Schweiger**, Herrn **Dipl. Chem. Michael Multerer**, Frau **Dipl. Chem. Sandra Zugmann**, sowie Herrn **Dipl. Chem. Franz Wudy** danke ich für die stets freundschaftliche Atmosphäre und große Hilfsbereitschaft innerhalb der Arbeitsgruppe.

Besonders danke ich meinem Freund und Kollegen Herrn **Dr. Johannes Lodermeier**, der mich über viele Jahre hinweg, sowohl während der gemeinsamen Studiumszeit, als auch später in der Arbeitsgruppe begleitet hat, und mir auch in schwierigen Zeiten ein echter Freund war.

Auch meinem guten Freund und Studienkollegen, Herrn **Dr. Stefan Ritter**, danke ich für viele gemeinsame Stunden während der gemeinsamen Zeit in Regensburg.

Den Firmen **Merck KgaA** und **Epcos AG** danke ich für die finanzielle Förderung der Projektarbeit.

Mein Dank gilt ebenfalls Herrn **Prof. Dr. Wasserscheid** (Universität Erlangen), sowie Herrn **Dipl. Chem. Dirk Gerhard** für die konstruktive Zusammenarbeit.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn **Dr. Thomas Burgemeister** und Herrn **Fritz Kastner** für die Aufnahme der NMR-Spektren und die Beratung bei deren Interpretation.

Mein größter Dank gilt aber meinen Eltern:

**Martina und Michael Herzig**

Sie waren mir über all die Jahre eine unwahrscheinliche Hilfe, und haben mich, wo es nur ging, stets unterstützt. Deswegen widme ich diese Arbeit meinen Eltern.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
1.1	LITERATUR.....	3
<b>2</b>	<b>ZIELSETZUNG DER ARBEIT .....</b>	<b>4</b>
2.1	LITERATUR.....	7
<b>3</b>	<b>KONDENSATOREN – PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN UND DEFINITIONEN.....</b>	<b>8</b>
3.1	LITERATUR.....	11
<b>4</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE DOPPELSCHICHTKONDENSATOREN.....</b>	<b>12</b>
4.1	ALLGEMEINES .....	12
4.2	PRINZIP DER ENERGIESPEICHERUNG IN EDLCs.....	15
4.3	LITERATUR.....	25
<b>5</b>	<b>DER ELEKTROCHEMISCHE SERIENWIDERSTAND <math>R_{\text{ESR}}</math>.....</b>	<b>27</b>
5.1	BESTIMMUNG DER MAXIMALEN LEISTUNG $P_{\text{MAX}}$ EINES EDLCs MIT HILFE DES $R_{\text{ESR}}$ .....	27
5.2	DAS TRANSMISSIONLINE-MODELL .....	28
5.3	RAGONE PLOTS .....	32
5.4	DIE ROLLE DES ELEKTROLYTEN IM $R_{\text{ESR}}$ .....	38
5.5	LITERATUR.....	44
<b>6</b>	<b>IONISCHE FLÜSSIGKEITEN/IONIC LIQUIDS (ILS) .....</b>	<b>46</b>
6.1	LITERATUR.....	50
<b>7</b>	<b>ALLGEMEINES ZU SYNTHESVERFAHREN UND ANALYTISCHEN METHODEN.....</b>	<b>51</b>
7.1	ALLGEMEINE INFORMATIONEN .....	51
7.2	SYNTHESVERFAHREN .....	51
7.3	NMR-SPEKTROSKOPIE .....	54
7.4	WASSERGEHALTSBESTIMMUNG MITTELS KARL-FISCHER-TITRATION .....	55
7.5	THERMOGRAVIMETRISCHE MESSUNGEN (TGA) .....	56
7.6	DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC).....	56
7.7	LITERATUR.....	58
<b>8</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE MESSMETHODEN UND APPARATIVE AUSSTATTUNG .....</b>	<b>59</b>
8.1	ALLGEMEINE APPARATIVE AUSSTATTUNG.....	59
8.2	MESSMETHODEN ZUR UNTERSUCHUNG DER ELEKTROLYTE.....	60
8.3	LITERATUR.....	70

<b>9</b>	<b>SYNTHESE DER GERING SYMMETRISCHEN BORATE .....</b>	<b>71</b>
9.1	ALLGEMEINE BEMERKUNG ZU DEN DIFLUOROBIS[2,2,2-TRIFLUOROACETATO (2-)-KO]BORATEN (1-).	71
9.2	SYNTHESE VON TETRAETHYLAMMONIUMDIFLUOROBIS[2,2,2-TRIFLUOROACETATO (2-)-KO]BORAT (1-), [TEA][BF <sub>x</sub> (TFAC) <sub>4-x</sub> ], (DIREKTSYNTHESE) .....	72
9.3	SYNTHESE VON TETRAETHYLAMMONIUMDIFLUOROBIS[2,2,2-TRIFLUORO- ACETATO(2-)-KO]BORAT (1-), [TEA][BF <sub>x</sub> (TFAC) <sub>4-x</sub> ], DIREKTSYNTHESE ÜBER SiCl <sub>4</sub> .....	77
9.4	SYNTHESE VON TETRAETHYLAMMONIUMDIFLUOROMONO[1, 2-OXALATO(2-)-O,O']BORAT (1-), [TEA][BF <sub>2</sub> Ox].....	82
9.5	SYNTHESE VON TETRAETHYLAMMONIUMDIFLUOROMONO[1, 2-OXALATO(2-)-O,O']BORAT (1-), ([TEA][BF <sub>2</sub> Ox]), DIREKTSYNTHESE ÜBER SiCl <sub>4</sub> .....	86
9.6	SYNTHESE VON LITHIUMDIFLUOROMONO[1, 2-OXALATO(2-)-O,O']BORAT (1-), (Li[BF <sub>2</sub> Ox]).....	91
9.7	SYNTHESE VON 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMDIFLUOROMONO[1,2 OXALATO(2-)-O,O']BORAT (1-), [EMIM][BF <sub>2</sub> Ox] .....	94
9.8	SYNTHESE VON 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUMDIFLUOROMONO[1,2 OXALATO(2-)-O,O']BORAT (1-), [BMIM][BF <sub>2</sub> Ox].....	99
9.9	BEWERTUNG DER SYNTHESEN .....	104
9.10	LITERATUR .....	105
<b>10</b>	<b>PHYSIKALISCH-CHEMISCHE, ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN MIT DEN DIFLUOROMONO[1,2-OXALATO(2-)-O,O']BORATEN(1-).....</b>	<b>106</b>
10.1	PHYSIKALISCH-CHEMISCHE DATEN DER GERING SYMMETRISCHEN BORATE .....	106
10.2	ÜBERSICHT DER PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN DATEN DER NEU ENTWICKELTEN GERING SYMMETRISCHEN BORATE MIT DEN BEKANNTEN (STANDARD-) ELEKTROLYTEN .....	119
10.3	VERGLEICH DER LEITFÄHIGKEITEN IN AN MIT DEN BEKANNTEN (STANDARD-) ELEKTROLYTEN [TEA][BF <sub>4</sub> ], [EMIM][BF <sub>4</sub> ], [TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ], [EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ] .....	125
10.4	LITERATUR .....	139
<b>11</b>	<b>SYNTHESE DER TRIFLUORACETATE.....</b>	<b>140</b>
11.1	METHYLTRIETHYLAMMONIUMTRIFLUORACETAT, [MTEA][TFAC] .....	140
11.2	SYNTHESE VON N,N-ETHYL-METHYLPYRROLIDINIUMTRIFLUORACETAT, [EMP][TFAC].....	144
11.3	LITERATUR .....	147
<b>12</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN AN DEN TRIFLUORACETATEN .....</b>	<b>148</b>
12.1	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN .....	148
12.2	CV – MESSUNGEN .....	152
12.3	BEWERTUNG DER MESSERGEBNISSE.....	159
12.4	LITERATUR .....	162

<b>13</b>	<b>SYNTHESE DER TETRAKIS(TRIFLUORACETATO)-BORATE .....</b>	<b>163</b>
13.1	METHYLTRIETHYLAMMONIUM-TETRAKIS(TRIFLUORACETATO)-BORAT, [MTEA][B(TFAC) <sub>4</sub> ].....	163
13.2	N, N-ETHYL-METHYLPYRROLIDINIUM-TETRAKIS(TRIFLUORACTETATO)-BORAT, [EMP][B(TFAC) <sub>4</sub> ]	168
13.3	LITERATUR.....	172
<b>14</b>	<b>ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN AN DEN TETRAKIS(TRIFLUORACETATO)-BORATEN .....</b>	<b>173</b>
14.1	LEITFÄHIGKEITSMESSUNGEN .....	173
14.2	CV – MESSUNGEN.....	177
14.3	BEWERTUNG DER MESSERGEBNISSE .....	184
14.4	LITERATUR.....	187
<b>15</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>188</b>
15.1	LITERATUR.....	193
<b>16</b>	<b>ANHANG.....</b>	<b>194</b>
16.1	ABKÜRZUNGEN .....	194
16.2	PHYSIKALISCHE KONSTANTEN, GRÖßEN UND SYMBOLE .....	196
16.3	ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....	197



# 1 Einleitung

Die Entwicklung immer leistungsstärkerer und kleinerer portabler elektronischer Geräte wie Handys, MP3-Player, Camcorder oder auch Laptops erfordert sowohl ständig steigende Speicherkapazitäten als auch immer leistungsstärkere Energiespeichersysteme, um eine netzunabhängige Energieversorgung über einen längeren Zeitraum gewährleisten zu können. Zudem fordert der Verbraucher immer kleinere Geräte, was sehr hohe volumen- und massenbezogene Energiedichten der jeweiligen Energiespeichersysteme verlangt. Die Energiespeicher sollten eine große Leistungsdichte besitzen und somit auch schnell aufzuladen sein. Genau in diesem Punkt liegen aber die Schwächen der heutigen wieder aufladbaren Batterien, der so genannten Sekundärzellen, denn diese verfügen zwar über hohe Energiedichten, ihre Leistungsdichten sind aber immer noch zu klein.

Vor allem bei Batterie betriebenen Geräten, die kurzzeitig hohe Leistungen, sog. Leistungsspitzen, benötigen, kann dies ein begrenzender Faktor sein.

Ein Beispiel für solche Geräte sind die modernen Elektro- und Hybridbusse, welche schon teilweise im städtischen Busverkehr verwendet werden. Diese Busse verwenden einen Verbrennungsmotor oder ein herkömmliches Batteriesystem als Hauptenergiequelle für den normalen Fahrbetrieb und für die kontinuierliche Versorgung des Bordnetzes. Neben der primären Energiespeicherquelle, welche den Grundleistungsbedarf des Fahrzeugs abdeckt, kommt bei der modernen Hybridtechnologie zudem noch eine sekundäre Energiequelle zum Einsatz, die vor allem die Energie für den Spitzenstrombedarf, beispielsweise bei der Beschleunigung, liefert.<sup>[1]</sup> Darüber hinaus wird sie dazu verwendet, regenerative Energie, die beim Bremsen wieder gewonnen wird, zu speichern, um diese später für andere Zwecke wieder zur Verfügung stellen zu können. Die gespeicherte Energie wird unter anderem für den folgenden Beschleunigungsvorgang genutzt, kann aber auch für die Versorgung der Lichtmaschine im Fahrzeug verwendet werden.<sup>[2]</sup> Da die heutigen Batterien allerdings noch nicht in der Lage sind, sich schnell wieder aufzuladen, führt dies zwangsläufig zu hohen Energieverlusten. Um die Reichweite eines mit Batterie betriebenen Fahrzeugs dennoch hoch halten zu können, müsste man entweder sehr große Akkumulatoren verwenden, was zu einem unerwünschten Anstieg der Fahrzeugmasse führen würde, oder man müsste neben den herkömmlichen Batterien ergänzende Energiespeicher verwenden, die vor allem die hohen Leistungsspitzen abdecken würden.

Ein möglicher Kandidat für diese schnell wieder aufladbaren Energiespeicher sind Doppelschichtkondensatoren, auch UltraCaps oder Supercaps genannt.

Doppelschichtkondensatoren speichern elektrische Energie und geben diese mit hohem Wirkungsgrad wieder ab, wobei höchste Impulsleistungen möglich sind, was für den zuvor erwähnten „Stop and go“ Betrieb von Linienbussen im Stadtverkehr sehr wichtig ist. An der HTA Luzern wurde ein für den Stadtverkehr konzipierter Hybridbus (TOHYCO-Rider, Abbildung 1) entwickelt, der mit der Supercaps-Technologie ausgestattet ist.<sup>[3,4]</sup> Der TOHYCO-Rider ist ein Kleinbus, der für den Stadtverkehr konzipiert ist. Er verfolgt das Serienhybridkonzept, bei dem das Fahrzeug nur elektrisch betrieben wird. Als Energiespeicher verwendet der Kleinbus (TOHYCO-Rider) die sog. Super Accumulator Modul-Technologie<sup>©[3,4]</sup> - eine Kombination von Superkapazitäten, Batterien und Leittechnik. In diesem Energiespeicher wird nur soviel Energie gespeichert, wie für die nächste Strecke benötigt wird. Nach der zurückgelegten Strecke werden die Pufferspeicher des Kleinbusses an der ortsfesten Ladestation wieder aufgeladen. Der Bus kam bereits 2004 in Luzern zum Einsatz.<sup>[3,4]</sup>



**Abbildung 1. TOHYCO-Rider, Hybridbus basierend auf Supercaps-Technologie.**<sup>[5]</sup>

Eine weitere attraktive Möglichkeit für den Einsatz von Doppelschichtkondensatoren ist ihre Verwendung zum Starten von KFZ-Motoren. Ein Messe-Highlight zur Hannover Messe 1999 zeigte den Start eines 1.9-Liter Dieselmotors bei -10 °C mit Hilfe einer Batterie bzw. eines UltraCap-Moduls. Sowohl Drehzahl als auch Leistung erzielten beim Startvorgang mit UltraCaps deutlich bessere Werte. So betrug mit der Batterie die Startdrehzahl 300 U/min, wobei mit den UltraCaps eine Startdrehzahl von 450 U/min erreicht werden konnte.<sup>[2]</sup>

Aber gerade der Tieftemperatureinsatz von Doppelschichtkondensatoren ist noch ausbaufähig. Ein limitierender Faktor für die Leistungsfähigkeit eines Doppelschichtkondensators stellt der verwendete Elektrolyt dar, der bisher bei starker Kälte nicht die erforderliche Löslichkeit und

somit Leitfähigkeit aufzeigen konnte. Diese ist aber notwendig, um den Innenwiderstand und somit den Energieverlust des Doppelschichtkondensators so gering wie möglich zu halten.

Neue Salze können diesem Problem Abhilfe schaffen und stellen deshalb die zentrale Fragestellung dieser Arbeit dar.

So befasst sich diese Arbeit vor allem mit der Synthese neuer Salze, insbesondere ionischen Flüssigkeiten, die eine höhere Löslichkeit und dadurch höhere Leitfähigkeit als der derzeit in Doppelschichtkondensatoren verwendete „Standardelektrolyt“, [TEA][BF<sub>4</sub>], bei tiefen Temperaturen (< 5°C) aufweisen sollen, und somit für den Elektrolyt-Einsatz in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren gerade bei tiefen Temperaturen denkbar sind.

### 1.1 Literatur

- [1] A. Schneuwly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay, R. Kötz, BOOTSCAP Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications, in: *Proceedings of the Second International ADVANCED AUTOMOTIVE BATTERY Conference (AABC)*, Las Vegas, Nevada, USA, (2002).  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/AABC\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/AABC_2002.pdf)
- [2] Applications, Double-Layer Capacitors, EPCOS COMPONENTS 1/00, 11-15.  
<http://portal.fpsct.org/fhs/courses/designed/curriculum/Readings/Aevd/ultracapacitor/ultracaps.pdf>
- [3] HTA Luzern : Competence Center IIEE, „Efficient Energy Systems“, Prof. Vinzenz V. Härry ; Präsentation :  
[http://www.energie-cluster.ch/Bilder/NL\\_44/NL\\_2006\\_44\\_03\\_IEEE.pdf](http://www.energie-cluster.ch/Bilder/NL_44/NL_2006_44_03_IEEE.pdf)
- [4] V. Härry, Bulletin Electro Suisse des électriciens suisses, 1 (1999), 25.
- [5] <http://www.thommenttechnik.ch/engineering.html>

## 2 Zielsetzung der Arbeit

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren haben enormes Potential auf dem Feld elektrischer Kurzzeitenergiespeicher.<sup>[1,2,3]</sup> Damit ein elektrochemischer Doppelschichtkondensator eine hohe Energiedichte erreichen kann, muss der Elektrolyt ein hohes Spannungsfenster aufweisen (siehe Kapitel 3, 4, 5). Diese Forderung wird durch den aktuell verwendeten „Standardelektrolyt“ Tetrathylammoniumtetrafluoroborat, [TEA][BF<sub>4</sub>], in AN (Acetonitril) bzw. in PC (Propylencarbonat) mit einem Spannungsfenster von 6-7 V gut erfüllt.<sup>[4,5,6]</sup> Die Literaturwerte wurden innerhalb dieser Arbeit experimentell bestätigt. Ein großer Nachteil von [TEA][BF<sub>4</sub>] ist aber seine geringe Löslichkeit bei tiefen Temperaturen, wodurch es bereits in Acetonitril bei 5 °C und einer Konzentration von < 3.0 mol kg<sup>-1</sup> zu einer Niederschlagsbildung kommt, die sich bei tieferen Temperaturen zu geringeren Konzentrationen verschiebt.<sup>[7,8]</sup>

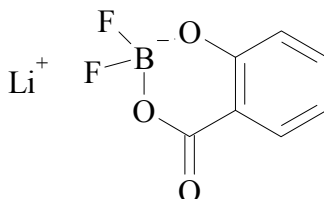
Ziel dieser Arbeit war es, teils in Zusammenarbeit mit den Firmen Merck KGaA, Darmstadt und Epcos AG, eine neue Klasse von Salzen für elektrochemische Doppelschichtkondensatoren zu erschließen. Dabei war ein Hauptziel, durch gezielte Verringerung der Anion-Symmetrie des gegenwärtigen Standardelektrolyten [TEA][BF<sub>4</sub>] und durch Delokalisation der negativen Ladung im Anion die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion im Kristallgitter soweit zu stören, damit der Schmelzpunkt erheblich gesenkt wird. Der Flüssigkeitsbereich des Elektrolyten soll somit deutlich gesteigert werden, was wiederum zu einer höheren Löslichkeit und höheren Leitfähigkeit des Elektrolyten, vor allem bei tiefen Temperaturen führen soll. Dieser Effekt wurde bereits 2001 von der Firma Merck für Lithium-Salze für die Anwendung in Lithium-Ionen-Zellen erkannt, und zum Patent angemeldet.<sup>[9]</sup>

Ab 2003 veröffentlichten Zhou et al. auf dem Gebiet gering symmetrischer Borate mehrere Artikel über die Eigenschaften von Trifluor(alkyl-, alkenyl-, perfluoroalkyl-) Boraten, deren Synthese teils auf den Arbeiten von Frohn und Bardin basieren.<sup>[10,11,12]</sup> Die Symmetrie oben genannter Borate konnte im Vergleich zum hoch symmetrischen BF<sub>4</sub><sup>-</sup> Anion durch die Substitution eines Fluor-Atoms durch eine Alkyl-, Alkenyl-, oder Perfluoroalkylkette gesenkt werden, wodurch niedrige Schmelzpunkte erreicht werden konnten.<sup>[13,14,15,16,17,18]</sup> Auch Ignat'ev et al. nutzten diesen Effekt bei der Entwicklung von Tris(perfluoroalkyl)-trifluorophosphaten aus.<sup>[19]</sup> Parallel zu den Arbeiten von Zhou wurden in der Arbeitsgruppe von Gores zunächst von Eberwein, später dann von Herzig neue gering symmetrische Borate entwickelt.<sup>[20,21]</sup>

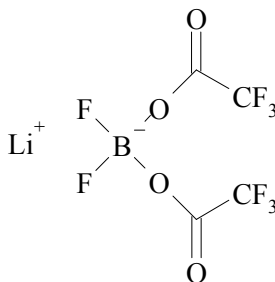


Eberwein entwickelte im Rahmen seiner Dissertation folgende gering symmetrische Borate:<sup>[20]</sup>

- Lithium-difluorobis[2-(hydroxy-κO)benzolato(2-)-κO']borat (1-):

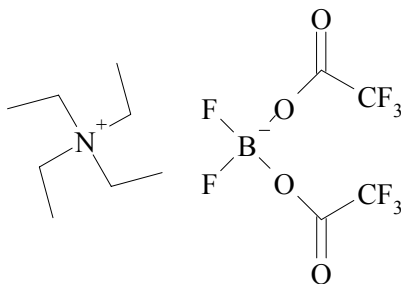


- Lithium-difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borat (1-), welches eine Produktverteilung gemäß [22] zeigte:

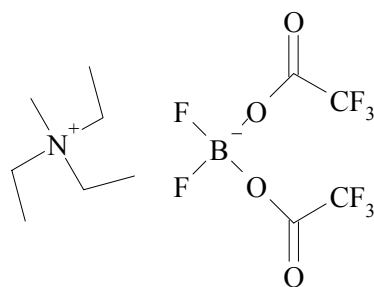


Herzig entwickelte im Rahmen seiner Diplomarbeit auch folgende gering symmetrische Borate, welche ebenfalls eine Produktverteilung gemäß [22] zeigten.<sup>[21]</sup>

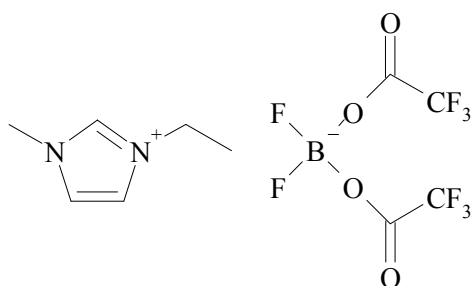
- Tetraethylammonium-difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borat (1-)



- Methyl-Triethylammonium-difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borat (1-)



- 1-Ethyl-3-Methylimidazolium-difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borat (1-)



Ausgehend von den Erkenntnissen aus diesen beiden Arbeiten sollten in der vorliegenden Arbeit weitere gering symmetrische, thermisch stabile Borate mit unterschiedlichen Kationen als Alternative zu  $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$  für den Einsatz im elektrochemischen Doppelschichtkondensator entwickelt werden, die eine genügend hohe Spannungsstabilität und hohe Leitfähigkeiten bei tiefen Temperaturen aufweisen sollten. Die neuen Salze sollten mit spektroskopischen Methoden ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie), physikalisch-chemischen Methoden (TGA-, thermogravimetric analysis; DSC-, differential scanning calorimetry, Viskositätsmessungen), wie auch mit elektrochemischen Methoden (Zyklovoltammetrie (CV) an unterschiedlichen Arbeitselektroden, sowie Leitfähigkeitsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen) charakterisiert werden (siehe Kapitel 9, 10).

Ein weiteres Hauptziel der Arbeit war, neue Trifluoroacetate, sowie Tetrakis(trifluoroacetato)-borate mit unterschiedlichen gering symmetrischen Kationen ebenfalls als mögliche Alternative für  $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$  zu entwickeln, die ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie, und elektrochemischen Methoden (CV an unterschiedlichen Arbeitselektroden, sowie Leitfähigkeitsmessungen bei verschiedenen Temperaturen) untersucht werden sollten (vgl. Kapitel 11 bis 14).

## 2.1 Literatur

- [1] A. Schneuwly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay, R. Kötz, BOOTSCAP Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications, in: *Proceedings of the Second International ADVANCED AUTOMOTIVE BATTERY Conference (AABC)*, Las Vegas, Nevada, USA, (2002).  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/AABC\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/AABC_2002.pdf)
- [2] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 2483.
- [3] A. Chu, P. Braatz, *J. Power Sources*, 112 (2002), 236.
- [4] M. Ue, *Curr. Top. Electrochem.*, 7 (2000), 49.
- [5] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1994), 2684.
- [6] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1994), 2989.
- [7] T. Herzig, C. Schreiner, H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, B. E. Conway, H. J. Gores, *Journal of Chemical & Engineering Data*, eingereicht.
- [8] H. Bruglachner, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2000).
- [9] M. Schmidt, A. Kühner, K. D. Franz, G. V. Rösenthaller; Deutsches Patent- und Markenamt, DE 101 03 189 A1.
- [10] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627 (2001), 15.
- [11] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 627 (2001), 2499.
- [12] H. J. Frohn, V. V. Bardin, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628 (2002), 1853.
- [13] Z. B. Zhou, M. Takeda, M. Ue, *J. Fluorine Chem.*, 123 (2003), 127.
- [14] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, 10 (2004), 6581.
- [15] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *ChemPhysChem*, 6 (2005), 1324.
- [16] Z. B. Zhou, M. Takeda, T. Fujii, M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005), A351.
- [17] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, 11 (2005), 752.
- [18] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006), 2196.
- [19] N. V. Ignate'ev, U. Welz-Biermann, A. Kucheryna, G. Bissky, H. Willner, *J. Fluorine Chem.*, 126 (2005), 1150.
- [20] M. Eberwein, Dissertation, Universität Regensburg (2003).
- [21] T. Herzig, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2004).
- [22] S. Brownstein, G. Latremouille, *Can. J. Chem.*, 56 (1978), 2762.

### 3 Kondensatoren – Physikalische Grundlagen und Definitionen

Ein Kondensator ist ein Energiespeicher, in welchem die Energie durch Ladungstrennung in Form von potentieller Energie gespeichert wird. Demgegenüber speichert eine Batterie Energie als chemische Energie. Die elektrische Energiespeicherung im Kondensator wurde bereits 1745 von Ewald Jürgen von Kleist entdeckt. Sein Versuchsaufbau (Nagel in einer mit Wasser gefüllten Glasflasche) wurde später als Leidener Flasche oder auch Kleistsche Flasche bekannt (Abbildung 2).

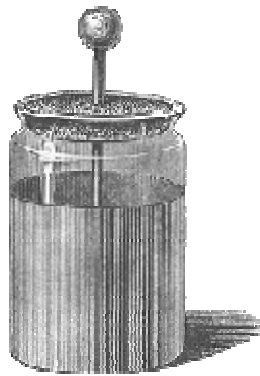


Abbildung 2. Leidener Flasche.<sup>[1]</sup>

In einem Kondensator ist die Ladung  $q$ , die der Kondensator speichert, proportional zur angelegten Spannung  $U$ .<sup>[2]</sup> Der Proportionalitätsfaktor  $C$  heißt Kapazität:

$$q = C \cdot U \quad (1)$$

Die Kapazität eines Kondensators ist ein Maß dafür, wie viel Ladung bei vorgegebener Spannung im Kondensator gespeichert wird. Die SI-Einheit der Kapazität ist Farad (F):

$$1F = 1 \frac{As}{V} \quad (2)$$

Die Energie  $E$ , die in einem Kondensator speicherbar ist, ergibt sich aus:<sup>[3]</sup>

$$E = \int_0^q \frac{\lambda \cdot q}{C} \cdot dq \quad (3)$$

$dq$  lässt sich als  $dq = q \cdot d\lambda$  schreiben, wobei  $\lambda$  eine Laufzahl für den Ladevorgang mit dem Wertebereich  $0 < \lambda < 1$  ist. Somit ergibt sich aus Gleichung (3):

$$E = \int_0^1 \frac{\lambda \cdot q}{C} \cdot q \cdot d\lambda \quad (4)$$

Durch Integration von Gleichung (4) erhält man:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \frac{q^2}{C} = \frac{1}{2} \cdot q \cdot U \quad (5)$$

Die elektrostatische Energie  $E$ , die vom System bei der Potentialdifferenz  $U$  gespeichert werden kann, ist zu deren Quadrat proportional. Dies ist die vom Kondensator maximal speicherbare Energie:<sup>[4]</sup>

$$E = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (6)$$

Für die gewichtsbezogene Energiedichte  $\hat{E}$  ergibt sich:

$$\hat{E}_m = \frac{E}{m_{\text{Kondensator}}} \quad (7)$$

Analog ergibt sich für die volumenbezogene Energiedichte:

$$\hat{E}_V = \frac{E}{V_{\text{Kondensator}}} \quad (8)$$

Die elektrische Leistung ist definiert als:<sup>[3]</sup>

$$P = I \cdot U \quad (9)$$

In einem Kondensator hängt die Spannung vom Ladezustand ab. Entlädt man den Kondensator über einen konstanten Widerstand, so wird sich die Spannung, und gemäß dem ohmschen Gesetz, auch der Strom mit der Zeit ändern. Das heißt, die Leistung  $P$  ist vom

Ladezustand und den Entladebedingungen abhängig. Diese müssen deshalb bei einer Leistungsangabe mit angegeben werden:

$$P = I_{(t)} \cdot U_{(t)} \quad (10)$$

Mit Gleichung (1) ergibt sich:

$$P = I_{(t)} \cdot \frac{q_{(t)}}{C} \quad (11)$$

Eine übliche Leistungsangabe beruht auf der Entladung des Kondensators bei konstantem Stromfluss. Das bedeutet, dass der Strom  $I$  zeitunabhängig ist. Damit kann man Gleichung (10) schreiben als:

$$P = I \cdot U(t) \quad (12)$$

Die Spannung  $U(t)$  hängt vom Ladezustand  $q(t)$  ab:

$$U_{(t)} = \frac{q_{(t)}}{C} \quad (13)$$

Der Ladungszustand  $q(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  lässt sich ausdrücken als:

$$q_{(t=0)} = q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt \quad (14)$$

Und somit folgt für Gleichung (13):

$$U_{(t)} = \frac{q_{(t)}}{C} = \frac{q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt}{C} \quad (15)$$

Für die Leistung  $P$  aus Gleichung (12) ergibt sich dann:

$$P = I \cdot \frac{q_{(t=0)} - \int_0^t I \cdot dt}{C} \quad (16)$$

Dies entspricht der Leistung eines Kondensators, der mit einem konstanten Strom entladen wird.<sup>[3]</sup>

#### 3.1 Literatur

- [1] [http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web\\_ph10/geschichte/01elektrostatik/elektrostatik.htm](http://leifi.physik.uni-muenchen.de/web_ph10/geschichte/01elektrostatik/elektrostatik.htm)
- [2] P. Horowitz, W. Hill; „The Art of Electronics“, Cambridge University Press, Cambridge, (1989)
- [3] B. E. Conway; „Electrochemical Supercapacitors“, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (1999)
- [4] R. Kötz, M. Carlen, Electrochimica Acta, 45 (2000), 2483.

## 4 Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren

### 4.1 Allgemeines

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren haben in den letzten Jahren erheblich an Beachtung gewonnen. Ihr Einsatz wird vor allem als Leistungskomponente in Fahrzeuganwendungen diskutiert.<sup>[1]</sup>

Doppelschichtkondensatoren (engl. electric double-layer capacitor, DLC oder EDLC) sind effiziente Energiespeicher, die elektrische Energie schnell speichern und wieder abgeben können. EDLC bestehen aus einem Paar in Serie geschalteter, polarisierbarer Kohlenstoffelektroden, die in einen Elektrolyten tauchen. Ein kommerziell vertriebener Doppelschichtkondensator/Ultracap der Firma Epcos AG zeigt Abbildung 3.



Abbildung 3. Doppelschichtkondensatoren der Firma Epcos AG, entnommen aus [2].

Das Ersatzschaltbild eines EDLCs ist in Abbildung 4 wiedergegeben:

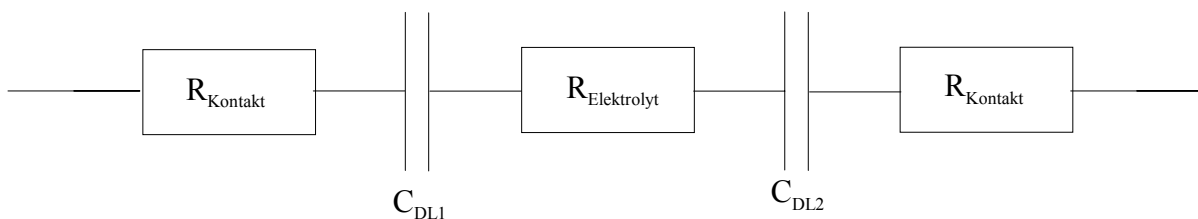


Abbildung 4. Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators.



Dabei besteht für die Kapazität des Doppelschichtkondensators wegen der Serienschaltung der Kapazitäten folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (17)$$

D.h. ein Doppelschichtkondensator mit zwei gleich großen Kondensatorelektroden erreicht unter Berücksichtigung der doppelten Elektrodenmasse nur  $\frac{1}{4}$  der spezifischen Kapazität einer einzelnen Elektrode.

Die Energie wird an der Grenzfläche zwischen porösen Elektroden und der Elektrolytlösung gespeichert, sobald eine Spannung zwischen den Elektroden angelegt ist. Der Kondensator enthält eine Elektrolytlösung. Die beiden Elektroden sind durch einen Separator getrennt, der mit demselben Elektrolyt wie die aktive Oberfläche der beiden Elektroden getränkt ist.<sup>[3]</sup> Der Elektrolyt und der Separator sollen einen elektronischen Austausch zwischen den beiden Elektroden verhindern. Der Separator sollte möglichst dünn und porös sein, um zum einen den Elektrodenabstand möglichst gering zu halten, und zum anderen die ionische Stromleitung im Elektrolyten nicht zu beeinträchtigen. Als Separatormaterialien kommen Glasfasergewebe<sup>[4]</sup> wie Papier und poröse Kunststofffolien zum Einsatz. Der Stromsampler, dessen Hauptaufgabe die elektrische Verbindung zwischen den Polen ist, besteht meist aus Aluminium, da es durch Ausbildung einer Oxidschicht passiviert wird und deshalb gegenüber vielen Elektrolyten elektrochemisch inert ist. Als Elektrodenmaterial dient meist poröser Kohlenstoff. Kohlenstoff ist relativ kostengünstig, und die durch Faradaysche Reaktionen (verursacht durch Reaktionen der Verunreinigungen, Redoxprozesse aktiver Gruppen am Kohlenstoff oder Elektrolytzersetzung) erzeugte Pseudokapazität ist bei Kohlenstoff gering.<sup>[5]</sup> Ursache für Faradayschen Reaktionen an Kohlenstoffelektroden sind oxidische, funktionelle Gruppen, z.B. Carboxyl-/Carbonylgruppen, die sich auf der Kohlenstoffoberfläche befinden. Diese können bis zu 10 % der Ladung in einem Doppelschichtkondensator speichern.<sup>[6]</sup> Ein großer Vorteil von Karbonelektroden ist ihre große spezifische Oberfläche von bis zu 2500 m<sup>2</sup>/g (vgl. Kapitel 4.2).<sup>[5]</sup> Die Leistung der Kohlenstoffelektrode wird außerdem von der Größe der Poren, die sich auf der Kohlenstoffoberfläche befinden, beeinflusst. Je nach Größe werden die Poren in Mikro- ( $d < 2\text{nm}$ ), Meso- ( $d = 2\text{-}50\text{ nm}$ ) und Makroporen ( $d > 50\text{ nm}$ ) eingeteilt.<sup>[7]</sup>

Wichtig ist ein ausreichender, aber nicht zu großer Durchmesser, damit sich die Doppelschicht in den Poren vollständig ausbilden kann und eine schnelle Diffusion der Ionen

in den Poren möglich ist. Mikroporen erfüllen diese Voraussetzungen kaum und tragen somit nur wenig zur Kapazität bei. Makroporen haben einen zu großen Radius, der das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen gering hält. Ihr Kapazitätsbeitrag ist deshalb ebenfalls gering. Der Ionentransport ist in Makroporen jedoch ausreichend schnell. Mesoporen ermöglichen die Ausbildung einer vollständigen Doppelschicht und einen schnellen Ionentransport, weshalb Mesoporen auch den höchsten Kapazitätsbeitrag liefern.<sup>[7,8,9,10,11,12,13]</sup>

Neben Kohlenstoff wäre auch der Einsatz von Metalloxiden, wie Rutheniumoxid-RuO<sub>2</sub> als Elektrodenmaterial denkbar. Diese ermöglichen spezifische Kapazitäten von bis zu 750 F/g,<sup>[14]</sup> da bei ihnen oberflächennahe Redoxprozesse stattfinden. Daher gehören diese Kondensatoren auch zur Klasse der Pseudokondensatoren, elektrischen Energiespeichern, deren Eigenschaften zwischen denen einer wieder aufladbaren Batterie und dem eines EDLC liegen. Allerdings sind die dafür benutzten Elektrodenmaterialien (RuO<sub>2</sub>) extrem teuer und können nur in wässrigen Elektrolyten eingesetzt werden, wodurch die Zellspannung solcher Kondensatoren auf ca. 1 V limitiert ist,<sup>[3]</sup> da bei höheren Spannungen das Wasser zersetzt wird. Dies begrenzt folglich ihre Energiedichte (vgl. Kapitel 3, 5.4). Für Spezialanwendungen ist ihr Einsatz aber trotzdem sehr interessant. Außerdem ist es denkbar, auch andere intercalierende Materialien (z.B. Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>) zu verwenden, die nicht auf Protonen und Wasser angewiesen sind, so dass man auch nichtwässrige Lösungen bei höheren Spannungen einsetzen könnte. Zusammenfassend sollte der als Elektrode im EDLC verwendete Kohlenstoff über folgende Eigenschaften verfügen:

- eine gute elektronische Leitfähigkeit
- eine gute Benetzbarkeit mit dem Elektrolyten
- eine hohe Elektrodenoberfläche.

Elektrochemische Doppelschichtkondensatoren zeichnen sich durch hohe Leistungsdichten aus. Ihre Energiedichten sind wesentlich kleiner als die von Batterien, aber wesentlich größer als die von klassischen Kondensatoren. EDLCs schließen also mit ihren Eigenschaften die Lücke zwischen den klassischen Kondensatoren und den Batterien (vgl. Abbildung 5).

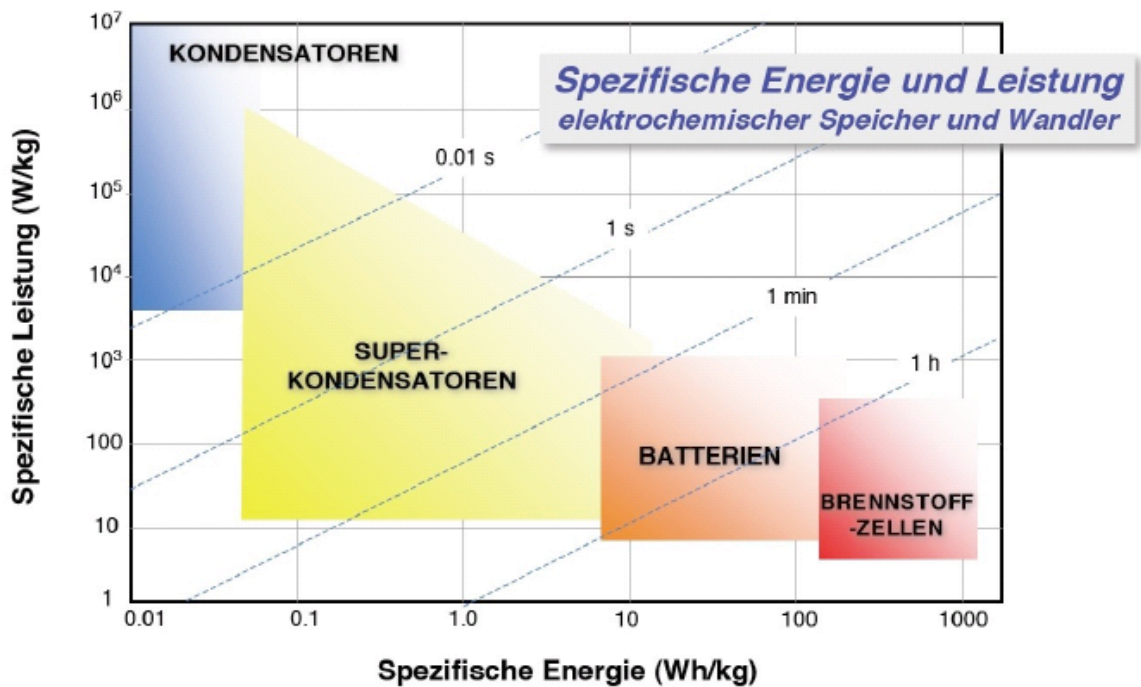


Abbildung 5. Relation zwischen spezifischer Leistung und spezifischer Energie verschiedener Energiespeichersysteme(Ragone Plot), entnommen aus [1].

Je nach Anwendung ist die höhere Leistungsdichte im Vergleich zu Batterien oder die höhere Energiedichte im Vergleich zu konventionellen Kondensatoren gefragt. Die Praxis zeigt jedoch, dass es schwierig ist, beide Einsatzbereiche miteinander zu kombinieren. Aus diesem Grund sollte ein spezieller EDLC-Typ für bestimmte Anwendungen entwickelt und eingesetzt werden.<sup>[4]</sup>

## 4.2 Prinzip der Energiespeicherung in EDLCs

Die Energiespeicherung in einem elektrochemischen Doppelschichtkondensator beruht auf der Ausbildung einer Doppelschicht an den Elektroden beim Anlegen einer Spannung. Dabei wird die Ladung der elektronisch leitenden Elektrode an der Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche durch einen Überschuss der entsprechenden Gegenionen des Elektrolyten kompensiert.<sup>[5]</sup>

Die Dicke der sich ausbildenden Doppelschicht ist abhängig von der Elektrolytkonzentration und der Ionengröße. Sie liegt bei konzentrierten Elektrolytlösungen im Bereich von 5-10 Å.<sup>[3]</sup> Die Kapazität eines EDLC's kann durch Gleichung 18 abgeschätzt werden.<sup>[3]</sup>

$$\frac{C}{A} = \epsilon_0 \epsilon_r / d \quad (18)$$

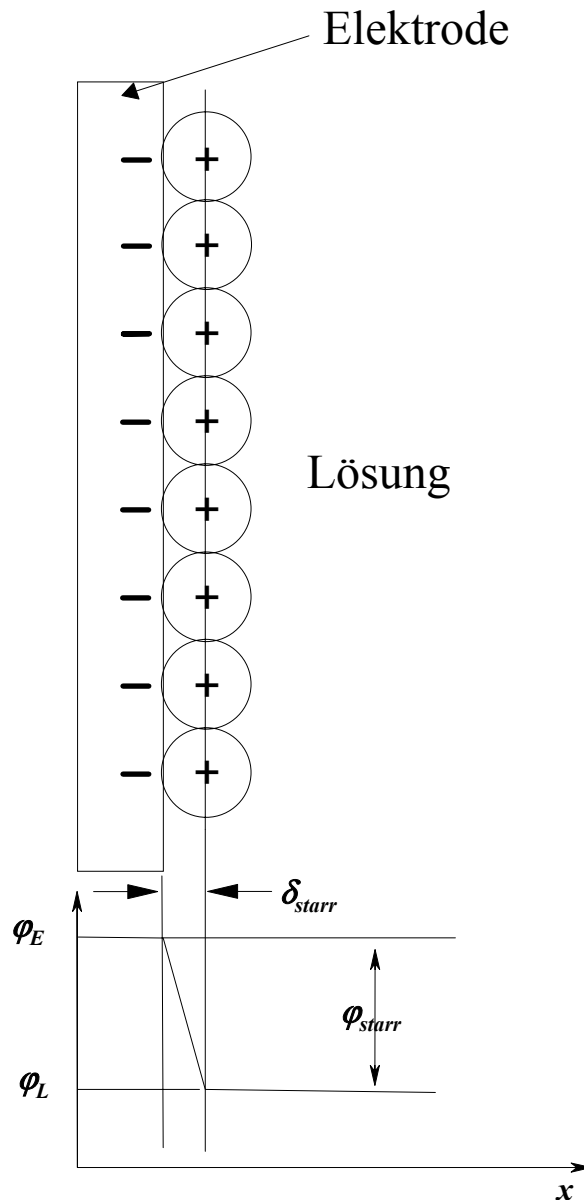
Dabei ist  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $\epsilon_r$  die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums in der Doppelschicht,  $A$  die Elektrodenoberfläche und  $d$  der Abstand der elektrochemischen Doppelschicht. Gleichung (18) beschreibt unter anderem die Abhängigkeit der Kapazität des EDLC's von der Elektrodenoberfläche  $A$ . Elektroden aus aktiviertem Kohlenstoff, die aufgrund ihrer porösen Struktur große Oberflächen aufweisen (ca. 2500 m<sup>2</sup>/g, [3]) und daher hohe Kapazitäten aufweisen, sind ideale Elektroden für den Einsatz in EDLCs.

Der Einsatz von porösen Karbonelektroden mit spezifischen Oberflächen von 1000 m<sup>2</sup>/g bis 2000 m<sup>2</sup>/g erlaubt so z.B. sehr hohe massenbezogene Kapazitäten bis zu 250 F/g.<sup>[6]</sup>

Für die Ladungsverteilung an der elektrochemischen Doppelschicht gibt es verschiedene Modelle. Das Erste wurde von Helmholtz und Perrin im Jahre 1879 entwickelt. 1913 entwickelten Gouy und Chapman unabhängig voneinander das Modell der diffusen Doppelschicht, das auf das Debye-Hückel Modell zurückgeführt werden kann. Stern kombinierte 1924 beide Modelle und entwickelte das nach ihm benannte Stern-Modell. Eine weitere Entwicklung stellt das Stern-Grahame-Modell dar. Alle vier Modelle beruhen auf Untersuchungen der Phasengrenze Metallelektrode/Elektrolyt und werden im Folgenden näher erläutert:

### **Das Helmholtz-Perrin-Modell:**<sup>[6,13,16,17,18]</sup>

Dieses Modell beschreibt die elektrochemische Doppelschicht durch zwei starre Ladungsschichten gegensätzlich geladener Ionen in einem fixen Abstand zueinander (d.h. die elektrochemische Doppelschicht wird als einfacher Plattenkondensator angenommen). Dabei wird angenommen, dass Ionen entgegen gesetzter Ladung direkt auf der planaren Elektrodenoberfläche anlagern, und die Oberflächenladung kompensieren. Die Ladungen an der Elektrodenoberfläche und die angrenzende Schicht aus auf der Elektrolytseite aufgereihten Gegenionen entsprechen dabei den beiden Kondensatorplatten. In Abbildung 6 wird die Helmholtzebene durch die Mittelpunkte der Kationen gebildet. Der Abstand zwischen Kation-Mittelpunkt und den negativen Ladungsträgern der Elektrode entspricht genau dem Radius der Solvathülle der Kationen.



**Abbildung 6. Helmholtz-Perrin-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.**

Das Helmholtz-Perrin-Modell stellt eine stark vereinfachte Form der elektrochemischen Doppelschicht dar und kann einer kritischen Betrachtung nicht standhalten. So berücksichtigt das Modell weder räumlich-statistische Verteilungen der Ionen, noch kann mit diesem Modell die in der Praxis beobachtbare Abhängigkeit der Kapazität vom Potential beschrieben werden. Das Potential innerhalb der Helmholtz-Schicht beträgt ( $\varphi$  = Potential,  $x$  = Abstand von der Elektrode,  $\delta$  = Dicke der elektrochemischen Doppelschicht):

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\delta_{\text{eff}}} = \text{const.} \quad (19)$$

Der Potentialverlauf an der Phasengrenze beträgt (vgl. Abbildung 6):<sup>[17]</sup>

$$\Delta\varphi = \varphi_E - \varphi_L \quad (20)$$

Das Potential in der elektrochemischen Doppelschicht fällt dabei linear vom Wert  $\varphi_E$  (Elektrodenpotential) auf  $\varphi_L$  (Lösungspotential).

**Das Gouy-Chapman-Modell:**<sup>[6,13,17,18,19,20,21,22]</sup>

In diesem Modell wird die Wärmebewegung der Ionen, die der starren Struktur der äußeren Helmholtz-Schicht entgegenwirkt, berücksichtigt. Nach diesem Modell sind die Ionen nicht starr an die Elektrodenfläche gebunden, sondern bewegen sich frei. Die Ionen werden in diesem Modell als punktförmig angenommen. Analog der Debye-Hückel-Theorie beschreiben Gouy und Chapman die elektrochemische Doppelschicht als eine Wolke von Gegenionen mit einer unendlich ausgedehnten, ebenen Elektrodenfläche als Zentralion.<sup>[17,23]</sup>

Die elektrochemische Doppelschicht besteht aus einer diffusen Atmosphäre aus Gegenionen und Koionen in der Flüssigkeit. Dabei ist zu beachten, dass sich vermehrt Gegenionen an der Elektrodenoberfläche sammeln, um die Oberflächen-Ladung zu kompensieren. Je größer der Abstand zur Elektrode, desto geringer ist der Einfluss der Elektrodenoberflächenladung auf die Konzentrationsverteilung von Gegenionen und Koionen, d.h. positiv und negativ geladene Teilchen liegen bei entsprechend großer Entfernung in gleicher Konzentration vor. Man bezeichnet das Modell auch als das Modell der diffusen Doppelschicht.

Die Verteilung der an der Ausbildung der Doppelschicht beteiligten Ionenspezies ist ortsabhängig. Der Zusammenhang zwischen dem Potential  $\varphi$  und der Raumladungsdichte  $\rho$  kann durch die Poisson-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 21).<sup>[20]</sup>

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (21)$$

Dabei entspricht  $\varphi$  dem Potential in der elektrochemischen Doppelschicht in Abhängigkeit zur Elektrodenentfernung  $x$ , dem Abstand zur Elektrode,  $\rho(x)$  der Ladungsdichte in der diffusen Doppelschicht in Abhängigkeit von der Elektrodenentfernung  $x$ ;  $\varepsilon_r$  entspricht der Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante.

Das Potential in der elektrochemischen Doppelschicht fällt dabei exponentiell vom Wert  $\varphi_{Me}$  auf der Elektrodenoberfläche auf den Wert  $\varphi_L$  weit weg von der Elektrodenoberfläche (vgl. Abbildung 7).

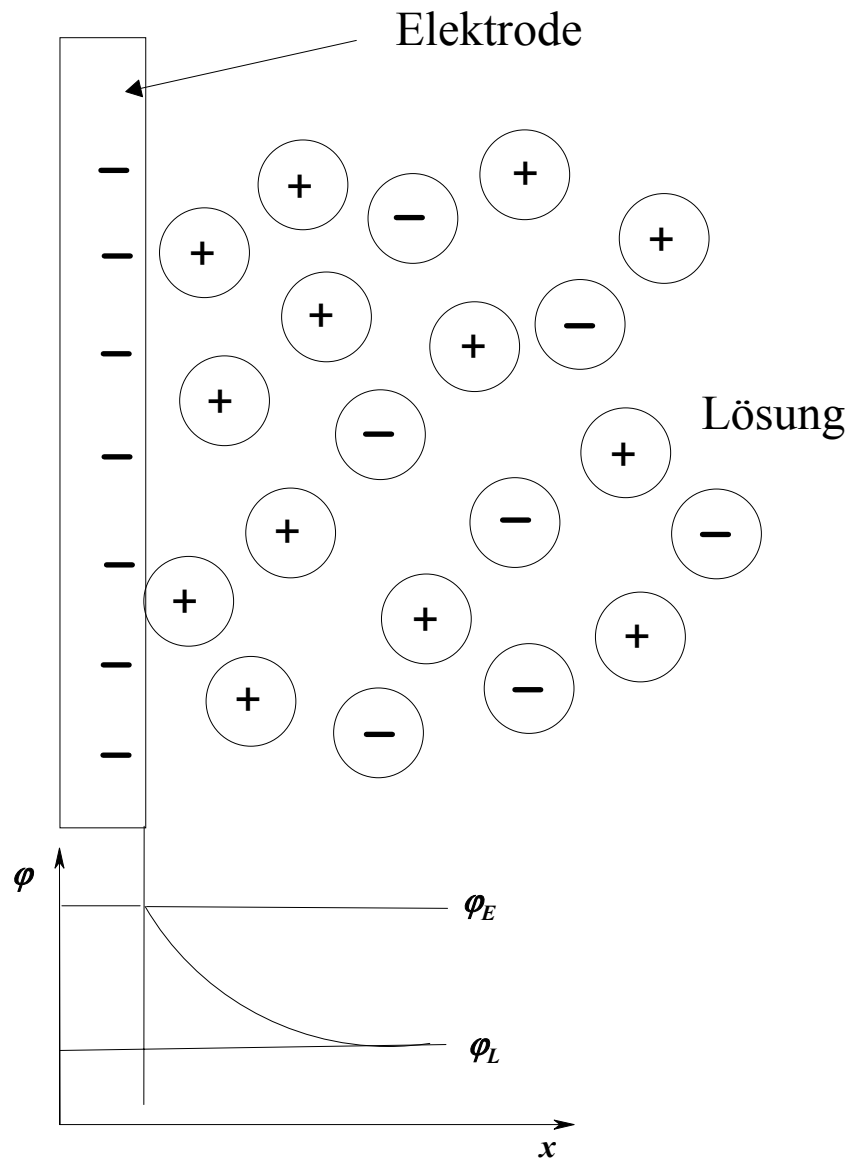


Abbildung 7. Gouy-Chapman-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.

**Das Stern-Modell:**<sup>[6,17,18,24]</sup>

Das Stern-Modell kombiniert beide Ansätze und geht davon aus, dass sich die Doppelschicht aus einer kompakten Schicht von Ionen direkt an der Elektrode und aus einer diffusen Schicht, die sich ins Lösunginnere erstreckt, zusammensetzt (Abbildung 8):

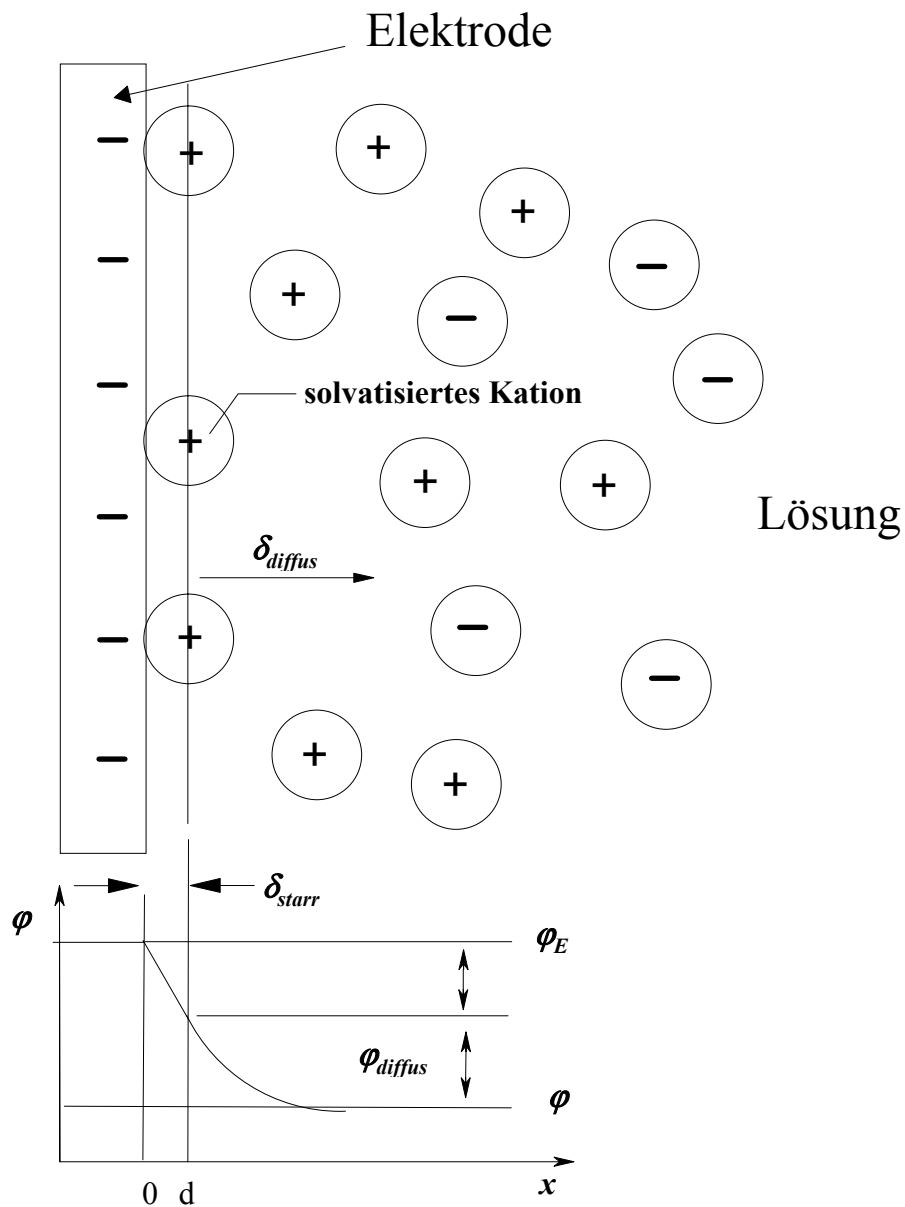


Abbildung 8. Stern-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.



Für den Potentialverlauf an der Phasengrenze gilt (vgl. Abbildung 8):<sup>[17]</sup>

$$\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_L = \varphi_{starr} + \varphi_{diffus} \quad (22)$$

Der Anteil der diffusen Schicht ist dabei von der Elektrolytkonzentration abhängig, d.h. dass mit einer Zunahme der Elektrolytkonzentration die Dicke der diffusen Schicht abnimmt.<sup>[17]</sup>

Der Potentialverlauf in der diffusen Doppelschicht kann für das Stern Modell durch folgende Form der Poisson-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 23):<sup>[20]</sup>

$$\frac{d^2\varphi}{d\xi^2} = -\frac{\rho(\xi)}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (23)$$

Dabei entspricht  $\varphi$  dem Potential in der elektrochemischen Doppelschicht in Abhängigkeit zur Entfernung  $\xi$ , zur äußeren Helmholtzschicht  $H_a$ .  $\rho(\xi)$  entspricht der Raumladungsdichte in der diffusen Doppelschicht in Abhängigkeit von  $\xi$ ,  $\varepsilon_r$  entspricht der Dielektrizitätskonstante und  $\varepsilon_0$  der elektrischen Feldkonstante.

#### **Das Grahame-Modell:**<sup>[6,17,18,25]</sup>

Die größten Unterschiede zum vorigen Modell bestehen darin, dass sich Kationen und Anionen in diesem Modell unterschiedlich verhalten und eine Wechselwirkung zwischen Ion und Elektrode mit derselben gleichnamigen Ladung berücksichtigt wird. Außerdem erlaubt dieses Modell eine spezifische Anionen-Kontaktadsorption an die Elektrode. Anionen sind wegen ihrer Größe und damit geringeren Ladungsdichte vergleichsweise schwach solvatisiert, weshalb sie durch den Verlust ihrer Hydrathülle an die Kathode kontaktadsorbiert werden können. Die positiven Metallionen wechselwirken dagegen unter Beibehaltung ihrer primären Hydrathülle über Coulomb-Kräfte mit der Elektrode. Die Mittelpunkte der teils desolvatisierten und kontaktadsorbierten Anionen bilden dabei die innere Helmholtz-Schicht ( $H_i$ ), wobei die äußere Helmholtz-Schicht ( $H_a$ ) von den weiter entfernten, solvatisierten Kationen gebildet wird. Für den Potentialverlauf an der Phasengrenze gilt hierbei (Abbildung 9):<sup>[18]</sup>

$$\Delta\varphi = \varphi_{Hi} + \varphi_{Ha} + \varphi_{diffus} \quad (24)$$

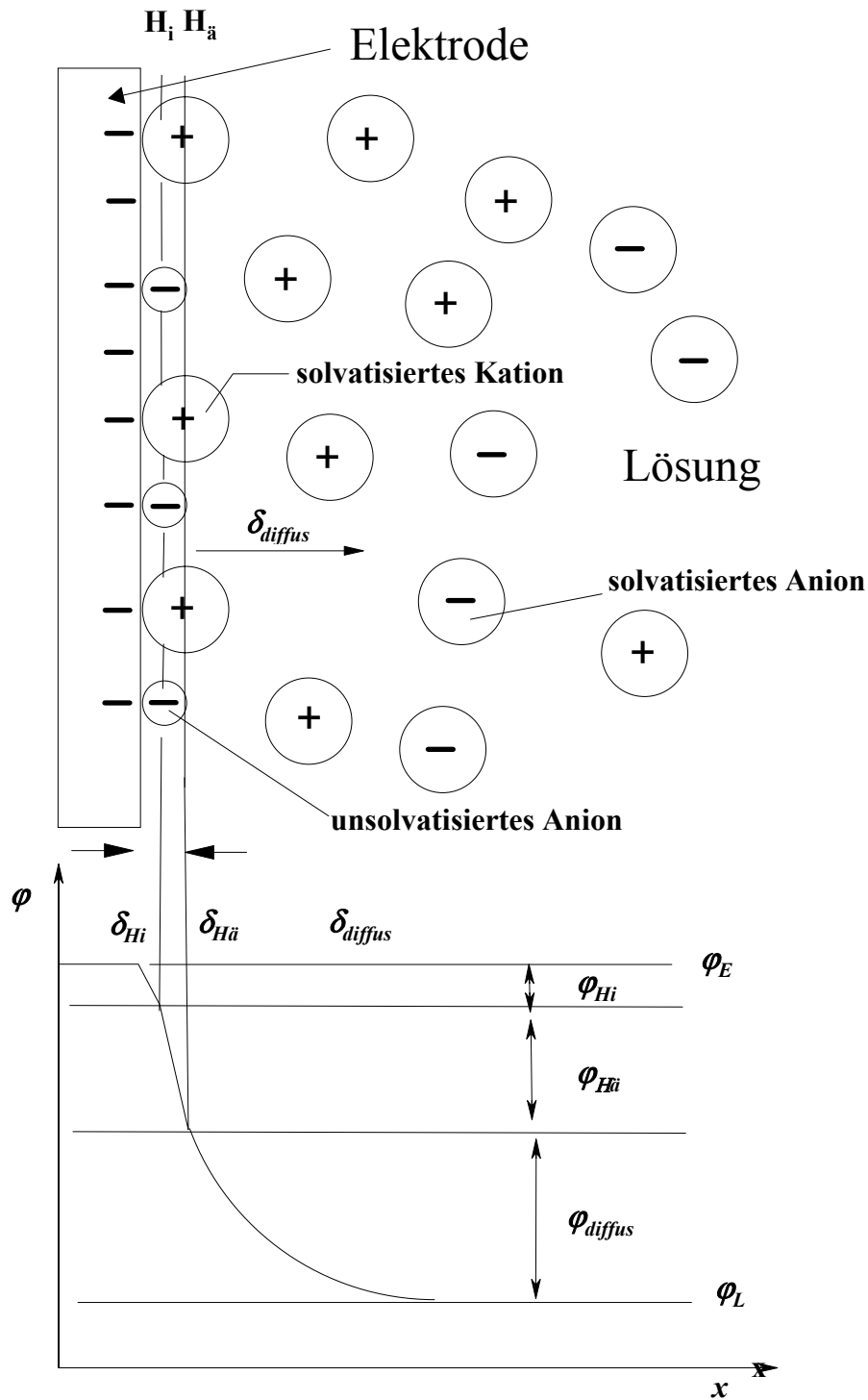


Abbildung 9. Grahame-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.

### **Das Bockris, Devanathan, Muller (BDM) Modell:**<sup>[6, 17, 18, 26]</sup>

Eine weitere Verfeinerung der Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht bietet das Modell nach Bockris, Devanathan und Muller. Dieses Modell berücksichtigt zusätzlich die Wechselwirkung zwischen der Elektrodenoberfläche und dipolarer Lösungsmittel (z.B. Wasser), siehe Abbildung 10. Dabei orientieren sich die Lösungsmittelmoleküle innerhalb der inneren Helmholtzschicht entsprechend ihres Dipolmoments aus. Einige der orientierten Lösungsmittelmoleküle können dabei durch spezifisch an die Elektrodenoberfläche adsorbierte Koionen (vgl. Grahame-Modell) ersetzt werden. Die Dipolausrichtung der Lösungsmittel nimmt dabei mit der Entfernung zur Elektrodenoberfläche zu. Die äußere Helmholtzschicht wird auch hier von den weiter entfernten, solvatisierten Ionen gebildet. Für den Potentialverlauf an der Phasengrenze gilt auch hier (vgl. Grahame Modell):<sup>[18]</sup>

$$\Delta\varphi = \varphi_{Me} - \varphi_L = \varphi_{Hi} + \varphi_{Hä} + \varphi_{diffus} \quad (25)$$

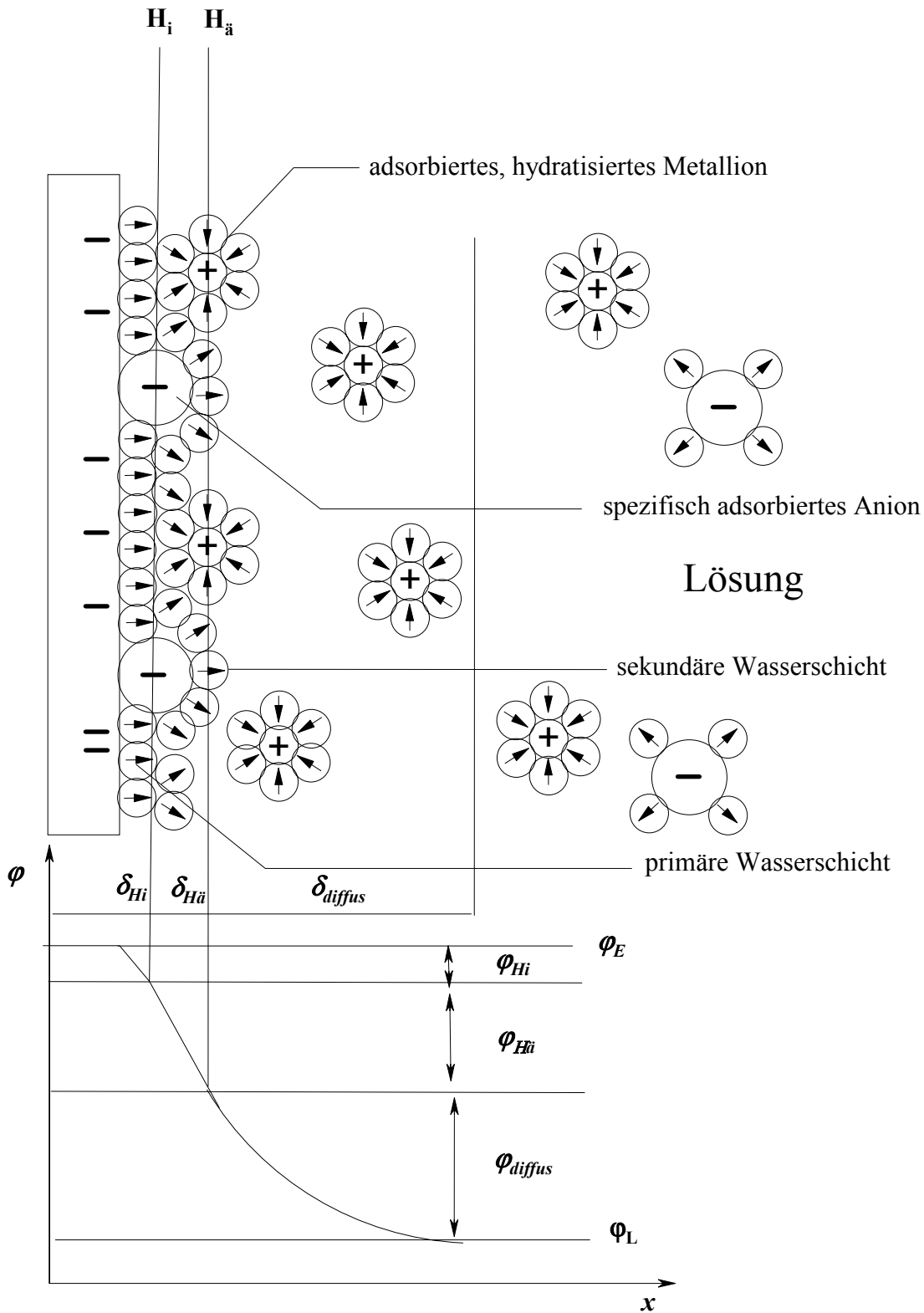


Abbildung 10. Bockris-Devanathan-Muller-Modell der elektrochemischen Doppelschicht.

### 4.3 Literatur

- [1] R. Kötzt, Ph. Dietrich, M. Hahn, F. Büchi, Supercaps – Eigenschaften und Fahrzeuganwendungen, VDI Berichte 1874 (2005), 175.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/VDI-05.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/VDI-05.pdf)
- [2] Applications, Double-Layer Capacitors, EPCOS COMPONENTS 1/00, 11-15.  
<http://portal.fpsct.org/fhs/courses/designed/curriculum/Readings/Aevd/ultracapacitor/ultracaps.pdf>
- [3] R. Kötzt, M. Carlen, Electrochimica Acta, 45 (2000), 2483.
- [4] R. Kötzt, M. Bärtsch, M. Hahn, B. Schnyder, Bipolarer elektrochemischer Doppelschichtkondensator mit hoher Leistungsdichte, in: *Elektrochemische Verfahren für neue Technologien*, GDCH-Monographie, 21 (2000), 158.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/Mono9\\_00.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/Mono9_00.pdf)
- [5] R. Kötzt, Doppelschichtkondensatoren – Technik, Kosten, Perspektiven, in: Siebentes Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Erneuerbare Energien und Rationelle Energieverwendung, Energiespeicher und Energietransport, Tagungsband 2002, S. 138-149, ISET e.V.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/ISET2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/ISET2002.pdf)
- [6] B. E. Conway; „Electrochemical Supercapacitors“, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (1999)
- [7] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D.H. Everett, J. H. Haynes, N. Pericone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Pure and Applied Chemistry, 66 (1994), 1739.
- [8] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, Ochi, J. Power Sources, 60 (1996), 219.
- [9] D. Qu, H. Shi, J. Power Sources, 74 (1997), 99.
- [10] To-Chi Wenig, Hsisheng Teng, J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A368.
- [11] M. Endo, T. Maeda, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, M. Hara, M. S. Dresselhaus, J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A910.
- [12] G. Salitra, A. Soffer, L. Eliad, Y. Cohen, D. Auerbach, J. Electrochem. Soc.; 147 (2000), 2486.
- [13] M. Endo, T. Takeda, Y. J. Kim, K. Koshiba, K. Isii, Carbon Science, 1 (2001), 117.
- [14] J. P. Zheng, P. J. Cygan, T. R. Jow, J. Electrochem. Soc., 142 (1995), 2699.
- [15] A. Schneuwly, M. Bärtschi, V. Hermann, G. Sartorelli, R. Gallay, R. Kötzt, BOOTSCAP Double-Layer Capacitors for Peak Power Automotive Applications, in: *Proceedings of the Second International ADVANCED AUTOMOTIVE BATTERY*

- Conference (AABC), Las Vegas, Nevada, USA, (2002).*  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/AABC\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/AABC_2002.pdf)
- [16] L. F. Helmholtz, *Ann. Phys.*, 7 (1853), 337.
- [17] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett; „Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications“, Oxford, New York, Tokyo, Oxford University Press, (1993)
- [18] B. E. Conway; „Electrochemical capacitors: Their Nature, Function, and Applications“, *Electrochemistry Encyclopedia*;  
<http://www.electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-c03-elchem-cap.htm>
- [19] G. Wedler; „Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Fünfte vollständig überarbeitete Auflage“, Weinheim, Wiley VCH, (2004)
- [20] R. Landsberg, H. Bartelt; „Elektrochemische Reaktionen und Prozesse“, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, (1977)
- [21] D. L. Chapman, *Philos. Mag.*, 25 (1913), 475.
- [22] G. Gouy, *J. Phys.*, 9 (1910), 457.
- [23] P. W. Atkins; „Physikalische Chemie“, Zweite Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, VCH, (1996)
- [24] O. Stern, *Z. Elektrochem.*, 30 (1924), 508.
- [25] D. C. Grahame, *Chem. Rev.*, 41 (1947), 441.
- [26] J. Bockris, M. Devanathan, K. Muller, *Proc. Roy. Soc.*, 274 (1963), 55.

## 5 Der elektrochemische Serienwiderstand $R_{ESR}$

Das Leistungs- und Energieverhalten eines EDLCs ist zu einem großen Teil abhängig von den Eigenschaften der verwendeten Elektrolyten. Um die maximale Leistung eines Doppelschichtkondensators zu erreichen, muss der Innenwiderstand  $R_{ESR}$  (äquivalenter Serienwiderstand) des Kondensators möglichst gering sein. Der äquivalente Serienwiderstand ist die Summe aller Widerstände in einem Kondensator, wozu der Zuleitungswiderstand, der Elektrolytwiderstand und der Polarisationswiderstand der Elektroden gehören. Der Einfluss des  $R_{ESR}$  auf die Leistungsfähigkeit eines EDLCs ist Untersuchungsgegenstand dieses Kapitels.

### 5.1 Bestimmung der maximalen Leistung $P_{max}$ eines EDLCs mit Hilfe des $R_{ESR}$

Zur Bestimmung von  $P_{max}$  wird folgendes Ersatzschaltbild angenommen (vgl. Abbildung 11):<sup>[1]</sup>

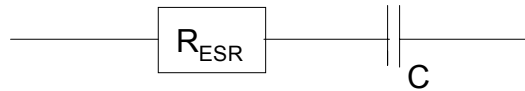


Abbildung 11: Ersatzschaltbild zur Berechnung von  $P_{max}$ .

Die anfängliche Spannung  $U_0$  verringert sich durch den elektrochemischen Serienwiderstand  $R_{ESR}$  bei einem Entladestrom  $I$  auf den Wert  $U$ :

$$U = U_0 - IR_{ESR} \quad (25)$$

Damit ist ein Verlust der zu  $U_0$  entsprechenden Leistung  $P_0$  verbunden:

$$P = P_0 - I^2 R_{ESR} = U_0 I - I^2 R_{ESR} \quad (26)$$

Um die maximale Leistung des Kondensators berechnen zu können, setzt man die erste Ableitung von Gleichung (26) gleich null:

$$\frac{dP}{dI} = 0 = U_0 - 2IR_{ESR} \quad (27)$$

Durch Umformen von Gleichung (25) kann der Entladestrom  $I_{\max, P}$  bei maximaler Leistung berechnet werden:

$$I_{\max, P} = \frac{U_0}{2R_{ESR}} \quad (28)$$

Das Potential  $U_{\max, P}$  bei  $I_{\max, P}$  ergibt sich durch Einsetzen von  $I_{\max, P}$  aus Gleichung (28) für  $I$  in Gleichung (25):

$$U_{\max, P} = U_0 - \left( \frac{U_0}{2R_{ESR}} \right) R_{ESR} = \frac{U_0}{2} \quad (29)$$

Durch Multiplikation von Gleichung (29) mit  $I_{\max, P}$  (Gleichung 28) erhält man die maximale Leistung eines Kondensators:<sup>[1]</sup>

$$P_{\max} = U_{\max, P} \times I_{\max, P} = \frac{U_0^2}{4R_{ESR}} \quad (30)$$

Die gewichtsbezogene Leistungsdichte ist analog zur Energiedichte-Gleichung (7) definiert:

$$\hat{P}_{\max_m} = \frac{P_{\max}}{m_{\text{Kondensator}}} \quad (31)$$

Für die volumenbezogene Leistungsdichte ergibt sich analog zur Gleichung (8):

$$\hat{P}_{\max_v} = \frac{P_{\max}}{V_{\text{Kondensator}}} \quad (32)$$

## 5.2 Das Transmissionline-Modell

Poröse Elektroden können mit Hilfe des Transmission-Line-Modells von De Levie, elektrochemisch beschrieben werden.<sup>[2,3]</sup> Dabei werden poröse Elektroden als gleichmäßig verteilte zylindrische Poren mit einem Radius  $r$  und der semiinfiniten Länge  $l$  dargestellt (vgl. Abbildung 12).



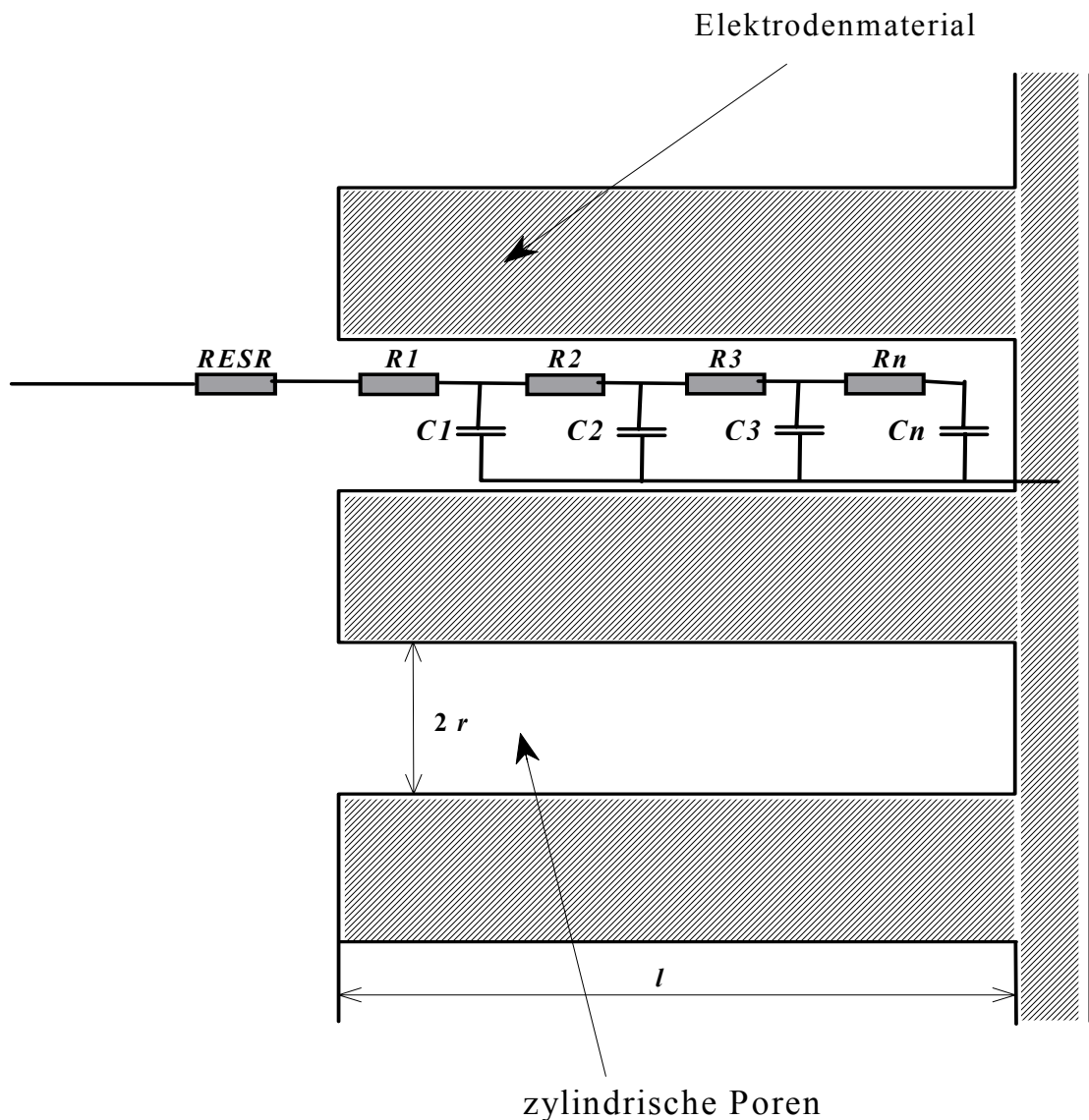


Abbildung 12. 5 Gliedriges Transmission Line Modell nach de Levie ( $r$  = Porenradius,  $l$  = Porenlänge).

Das Ersatzschaltbild besteht aus einer Aneinanderreihung verschachtelter  $R$ - und  $C$ -Glieder,  $R$  entspricht dabei dem Elektrolytwiderstand,  $C$  der Doppelschichtkapazität. In De Levie's Modell gelten folgende Annahmen:

- Die Poren haben zylinderförmige Struktur mit dem Radius,  $r$ , und der semiinifiniten Länge,  $l$ .
- Die Poren sind homogen mit Elektrolytlösung gefüllt
- Eventuelle Oberflächenkrümmungen innerhalb der Poren werden vernachlässigt
- Es finden keine Elektrodenreaktionen statt
- Das Elektrodenmaterial hat keinen elektrischen Widerstand

Mit Hilfe des De Levie Modells können Aktivkohlenstoffelektroden durch Impedanzmessungen beschrieben werden.

De Levie formulierte in seinen Arbeiten folgenden Zusammenhang zwischen der Poreneindringtiefe  $z$  ( $z$  entspricht dabei der Eindringtiefe des Elektrolyten innerhalb der Poren auf den Aktivkohlenstoffelektroden), und der angelegten Wechselspannung mit der Kreisfrequenz  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ):

$$z = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{2} \omega RC}} \quad (33)$$

Das bedeutet, dass  $z$  mit einem Abfall von  $\omega$  steigt. Mit einem Anstieg von  $z$  vergrößert sich gleichzeitig die zur Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht fähige Elektrodenfläche, weshalb bei geringen Frequenzen das Maximum der Doppelschichtkapazität bzw. das Maximum des in den Poren verteilten Ersatzwiderstandes  $R_{EDR} = \sum R_i$ , erreicht wird. Gemäß dem Ersatzschaltbild in Abbildung 9 gilt:  $R_{EDR} = R_1 + R_2 + R_3 + R_n$ .

Mit einem Anstieg der Kreisfrequenz  $\omega$  kommt es umgekehrt zu einem Abfall von  $z$ . Die Folge ist dementsprechend ein Kapazitätsabfall bzw. ein Abfall von  $R_{EDR} = \sum R_i$ .

In Abbildung 13 ist das Impedanzverhalten eines idealen Kondensators (vertikale Linie) sowie eines realen EDLCs (d.h. der Widerstand  $R$  und die Kapazität  $C$  des EDLCs sind frequenzabhängig) dargestellt. Dabei ist an der Abszisse der reale Anteil der Impedanz  $Z'$  und auf der Ordinate der negative imaginäre Anteil der Impedanz  $Z''$ , aufgetragen. Eine solche Auftragung wird als Nyquist Plot bezeichnet. Die Summe aus dem Realteil  $Z'$  und dem Imaginärteil  $Z''$  ergibt die Gesamtimpedanz  $Z$ :

$$Z = Z' + iZ'' \quad (34)$$

Einen Überblick über die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie finden sich in [4,5,6].

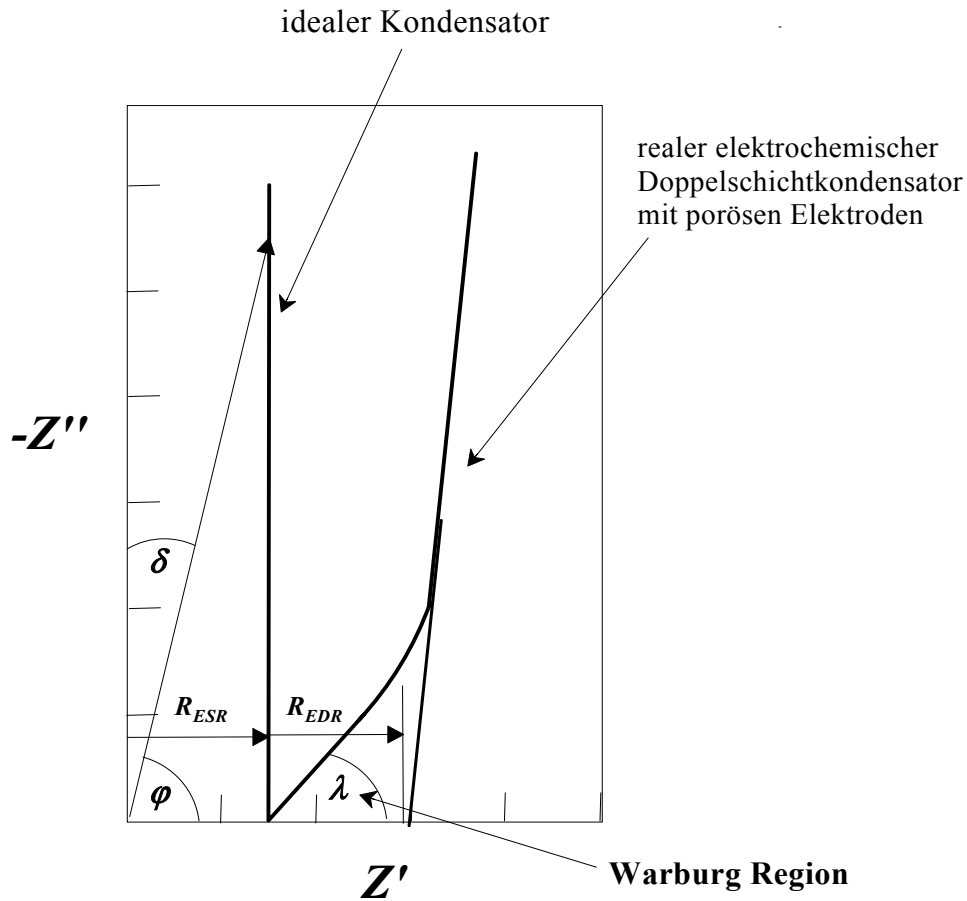


Abbildung 13. Nyquist Impedanz Plot eines idealen Kondensators (vertikale Linie) und eines realen elektrochemischen Doppelschichtkondensators mit porösen Elektroden.

Während im Nyquist-Plot der ideale Kondensator mit dem frequenzunabhängigen Widerstand  $R$  eine vertikale Linie zeigt, startet der frequenzabhängige, reale Kondensator im hohen Frequenzbereich in einem  $45^\circ$  Winkel (Warburg-Region) und geht dann im niedrigen Frequenzbereich näherungsweise in eine vertikale Linie über.<sup>[7]</sup> D.h. in diesem Bereich steigt  $Z''$  stark an, der Kondensator zeigt annähernd ideales Verhalten.

Beim idealen Kondensator entspricht der äquivalente Serienwiderstand  $R_{ESR}$  dem realen Anteil der Impedanz  $Z'$ .<sup>[8]</sup>

$$Z' \triangleq R_{ESR} \quad (35)$$

Zusätzlich zum  $R_{ESR}$ , zeigt der reale Kondensator im Frequenzbereich von  $100 - 1$  Hz einen weiteren Widerstand, und zwar den oben definierten  $R_{EDR}$ , so dass für den realen Kondensator in diesem Frequenzbereich gilt:<sup>[8]</sup>

$$R_{ges}(\text{real}) = R_{ESR} + R_{EDR} \quad (36)$$

Für den realen Kondensator gilt also:  $Z' \triangleq R_{\text{ges}}(\text{real})$ . Für niedrige Frequenzen geht  $Z'$  gegen  $R_{\text{ESR}}$ , so dass auch hier Gleichung 35 gilt. Im niedrigen Frequenzbereich zwischen der Kapazität  $C$  und dem imaginären Anteil der Impedanz  $Z''$  besteht für den realen EDLC folgender Zusammenhang:

$$C = -\frac{1}{\omega Z''} . \quad (37)$$

Gleichung 37 verdeutlicht nochmals, dass mit steigender Frequenz  $\omega$  die Kapazität  $C$  abnimmt.

Die Frequenzabhängigkeit von  $C$  bzw. von  $R_{\text{ESR}}$  bestätigte sich in den Arbeiten von Kötz et al.<sup>[8]</sup> Des Weiteren zeigte sich eine Abhängigkeit von  $C$  und  $R_{\text{ESR}}$  von der Temperatur sowie vom verwendeten Elektrolyten.<sup>[8]</sup> So fällt die Kapazität eines [TEA][BF<sub>4</sub>]/AN- Elektrolyten nur sehr schwach mit der Temperatur, wohingegen die Kapazität des [TEA][BF<sub>4</sub>]/PC-Elektrolyten deutlich abnimmt.  $R_{\text{ESR}}$  nimmt jedoch bei beiden Elektrolytsystemen mit fallender Temperatur zu, wobei der Anstieg des  $R_{\text{ESR}}$  beim [TEA][BF<sub>4</sub>]/PC-Elektrolyten viel deutlicher ausfällt. Der Grund dafür ist die deutlich höhere Viskosität des PC, was zu erheblich geringeren Leitfähigkeiten führt. Die Versuche zeigen, dass [TEA][BF<sub>4</sub>] in AN, trotz aller Sicherheitsaspekte in Bezug auf die Giftigkeit von AN, im EDLC dem Elektrolytsystem [TEA][BF<sub>4</sub>]/PC technisch deutlich überlegen ist. Aus diesem Grund wurden auch in dieser Arbeit die neu hergestellten Salze in Acetonitril vermessen.

### 5.3 Ragone Plots

In einem Ragone Plot wird der Verlauf der spezifischen Leistung  $P$  eines elektrochemischen Energiespeichers (z.B. eines Doppelschichtkondensators) als Funktion der spezifischen Energie  $E$  dargestellt (siehe Abbildung 14).<sup>[9,10]</sup> Ragone Plots ermöglichen somit in einer graphischen Auftragung einen guten Überblick und Vergleich über die essentiellen Eigenschaften  $(E, P)$  eines Doppelschichtkondensators unter gegebenen Entladebedingungen.<sup>[7,9,10,11,12]</sup>

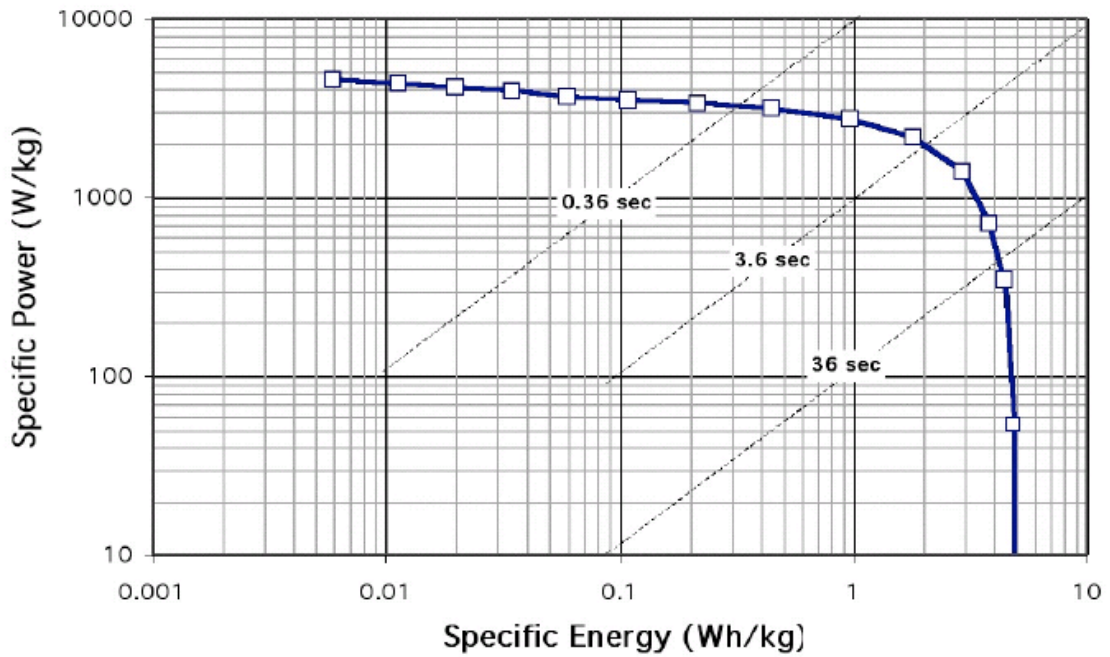


Abbildung 14. Ragone Plot eines mit einem organischen Elektrolyten befüllten Doppelschichtkondensators, kalkuliert nach [11]. Entnommen aus [9].

### 5.3.1 Ragone Plot eines konventionellen Kondensators<sup>[11,12,13]</sup>

Ragone Plots konventioneller Kondensatoren können analytisch bestimmt werden, indem die Kapazität  $C$  und der äquivalente Serienwiderstand  $R_{\text{ESR}}$  etc. als konstant betrachtet werden. Der Spannungsabfall eines solchen Kondensators bei einer konstanten Spannung beträgt:

$$U = \frac{P}{I} = \frac{q}{C} - RI \quad (38)$$

Dabei entspricht  $q$  der Kondensatorladung und  $I$  der dem Entladungsstrom:  $I = dQ/dt$ .

Differenzieren beider Ausdrücke für  $U$  nach  $t$ , Substitution von  $dI/dt$  und anschließendes Multiplizieren beider Ausdrücke mit  $U$  ergibt Gleichung 39:

$$\left(1 - \frac{RP}{U^2}\right) \frac{dU^2}{dt} = -\frac{2P}{C} \quad (39)$$

Diese Differentialgleichung mit der Anfangsbedingung  $U(0)$  kann für  $t(U)$  durch Variablentrennung und Integration gelöst werden. Dabei ist ersichtlich, dass ein Wendepunkt  $dt/dU=0$  bei  $U=(RP)^{1/2}$  und  $t=t_{\infty}$ .  $t_{\infty}$  ist dabei gerade die Zeit, bei der der Kondensator die benötigte Leistung  $P$  nicht länger liefern kann.

Um den Ragone Plot  $E(P)=Pt_{\infty}$  kalkulieren zu können, muss beachtet werden, dass die Anfangsbedingung  $U(0)$  nicht der Anfangsspannung  $U_0$  des Kondensators entspricht.  $U_0$  ist abhängig von der Leistung  $P$  des Kondensators, berücksichtigt also den Spannungsabfall bei einer bestimmten Kapazität  $C$ .

$$U_0 = U(0) + RI(0) = U(0) + R \frac{P}{U(0)} \quad (40)$$

Daraus ergibt sich Gleichung 41:

$$E(P) = \frac{C}{2} \left( RP \ln \left( \frac{RP}{U(0)^2} \right) + U(0)^2 - RP \right), \quad (41)$$

wobei:

$$U(0) = \frac{U_0}{2} + \sqrt{\frac{U_0^2}{4} - RP}. \quad (42)$$

Gemäß Gleichung 41 ist  $P(E_{\max})=0$  bzw.  $E(P_{\max})=0$ . Die Anfangsspannung des Kondensators  $U_0$  steht mit der Energie  $E_0$  in folgender Beziehung:

$$E_0 = \frac{CU_0^2}{2} \quad (43)$$

Die maximale, vom Kondensator lieferbare Leistung beträgt:

$$P_{\max} = \frac{U_0^2}{4R}, \quad (44)$$

wobei  $E(P_{\max})=0$ .

Drückt man Gleichung 41 in dimensionslosen Größen ( $e=2E/CU_0^2$ ,  $p=2RCP/E_0$ ) aus, ergibt sich:

$$e(p) = \frac{1}{4} \left( (1 + \sqrt{1-p})^2 - p - p \ln \left( \frac{(1 + \sqrt{1-p})^2}{p} \right) \right) \quad (45)$$

Da für den idealen Kondensator  $R$ ,  $C=\text{konst.}$ , kann  $\omega$  eliminiert werden. Deshalb vereinfacht sich Gleichung 41 zu:

$$E(P) = \frac{CU_0^2}{2} \left( 1 - \frac{4RP}{U_0^2} \right) \quad (46)$$

Ähnlich wie bei Gleichung 41 wird bei  $P=0$  die maximale Energie bzw. bei  $E=0$  die maximale Leistung vom Kondensator erreicht.

Es gilt:

$$P=0: \Rightarrow E(P=0) = \frac{CU_0^2}{2} \quad (47)$$

$$E=0: \Rightarrow P(E=0) = P_{\max} \quad (48)$$

In dimensionslosen Einheiten ergibt sich für Gleichung 46:

$$e(p) = 1 - p \quad (49)$$

### 5.3.2 Bestimmung des Ragone Plots mittels frequenzabhängiger Impedanzspektroskopie<sup>[11]</sup>

In [11] stellen Christen und Carlen eine Methode vor, die es erlaubt, aus mittels Impedanzspektroskopie gewonnenen Messdaten einen Zusammenhang zwischen der spezifischen Energie  $E$  und der spezifischen Leistung  $P$  des frequenzabhängigen Doppelschichtkondensators herzustellen. Dabei entspricht der reale Anteil  $Z'$  der komplexen Impedanz  $Z$  und dem frequenzabhängigen äquivalenten Serienwiderstand  $R_{\text{ESR}}$ . Die Kapazität

$C$  steht in Zusammenhang mit der imaginären Anteil  $Z''$  von  $Z$  (vgl. Gleichungen 34, 35 und 37). Das Ersatzschaltbild entspricht der Serienschaltung des Kondensators, der externen Spannung  $R_{\text{ext}}$  und der Spannungsquelle  $U$ . Es werden ein externer Widerstand  $R_{\text{ext}}$  und eine externe Spannungsquelle  $U(t)$  angenommen (Gleichung 50):

$$U(t) = \sqrt{2} \times U_0 \cos(\omega t), \quad (50)$$

mit:

$$\omega = 2\pi f = \frac{2\pi}{T} \quad (51)$$

Für die gespeicherte Energie bei der Kapazität  $C$  gilt folgender Zusammenhang:

$$E = \frac{1}{T} \int_0^T dt \frac{QU_C}{2} \quad (52)$$

Dabei entspricht  $Q$  der Ladung und  $U_C$  der Spannung des Doppelschichtkondensators.  $T = 2\pi/\omega$  ergibt sich aus  $\omega = 2\pi f = 2\pi/T$ .

Für die mittlere Leistung  $P$  pro Lade-/Entladezyklus gilt Gleichung 53:

$$P = \frac{1}{T} \int_0^T dt IU_{\text{ext}} \quad (53)$$

$I$  entspricht dabei dem Strom im betrachteten Ersatzschaltbild  $U_{\text{ext}}$  der Belastungsspannung.

Durch Lösen der Gleichungen 52 und 53 unter Beachtung folgender Zusammenhänge

$$R_{\text{ESR}} = \text{const.}, \quad (54)$$

$$R_{\text{ext}} = Z'(\omega), \quad (55)$$

$$i\omega Q = I = \frac{U_C}{Z} = \frac{U_{\text{ext}}}{R_{\text{ext}}} = \frac{U_0 / \sqrt{2}}{Z_{\text{tot}}}, \quad (56)$$



$$U = U_C + U_{ext}, \quad (57)$$

erhält man für  $E$  und  $P$  folgende Ausdrücke in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz  $\omega$ , wobei  $|Z_{tot}| = R_{ext} + Z = 2Z' + iZ''$ :

$$E(\omega) = \frac{-Z''U_0^2}{2\omega|Z_{tot}|^2} \quad (58)$$

$$P(\omega) = \frac{Z'U_0^2}{|Z_{tot}|^2} \quad (59)$$

Dabei gilt:  $Z'$  entspricht dem Realteil der Impedanz  $Z$ ,  $Z''$  dem Imaginärteil der Impedanz  $Z$ ,  $U_0$  der effektiven Spannung am Doppelschichtkondensator.

$E(\omega)$  und  $P(\omega)$  können nun mit Hilfe der Gleichungen 58 und 59 berechnet werden. Dabei werden die aus zuvor durchgeführten Impedanzmessungen erhaltenen  $Z'$ -,  $Z''$ -Werte sowie die bereits bekannten Werte für  $\omega$  und  $U_0$  in obige Gleichungen eingesetzt. Dieses Prinzip der Berechnung eines Ragone-Plots findet bereits breite Anwendung (vgl. Abbildung 14).<sup>[8,14]</sup>

## 5.4 Die Rolle des Elektrolyten im $R_{\text{ESR}}$

### Dazu soll zunächst der Begriff des Elektrolyten definiert werden:

Unter dem Begriff „Elektrolyt“ versteht man einen ionischen Leiter mit sehr geringer elektronischer Leitfähigkeit. Der Elektrolyt kann als Lösung, Flüssigkeit oder Feststoff vorliegen.<sup>[15]</sup> Bei den flüssigen Elektrolyten unterscheidet man zwischen wässrigen und nicht wässrigen Systemen sowie ionischen Fluiden, die auch als bei Raumtemperatur geschmolzene Salze bezeichnet werden. Zu den festen Elektrolyten zählt man organische ionensolvatisierende Polymere, in denen Salze gelöst sind, Gele und anorganische Festkörper. Ein flüssiger Elektrolyt besteht in der Regel aus einem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und einem oder mehreren Leitsalzen, welche zur Erhöhung der Leitfähigkeit dem Lösungsmittel zugesetzt werden.

In elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren kommen sowohl wässrige als auch organische Elektrolytsysteme in Kombination mit entsprechenden Leitsalzen zum Einsatz.<sup>[7]</sup> Die Begriffe werden nachfolgend beschrieben.

### Wässrige Elektrolyte:

Energiespeichersysteme, die Elektrolytsysteme auf wässriger Basis verwenden, setzen in der Regel Elektrolyte wie KOH oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ein. Der große Vorteil dieser Systeme ist ihre extrem hohe spezifische Leitfähigkeit von ca. 1 S/cm gegenüber  $2 \cdot 10^{-2}$  S/cm bei organischen nichtwässrigen Elektrolyten.<sup>[9]</sup> Folglich ist der Innenwiderstand solcher Systeme sehr klein. Nachteilig erweist sich bei den wässrigen Elektrolyten ihr ziemlich kleines Spannungsfenster von 1.2 V gegenüber dem Spannungsfenster von durchschnittlichen 2.3-2.7 V bei organischen, nichtwässrigen Elektrolyten.<sup>[7]</sup> Des Weiteren ist auch der Einsatzbereich wässriger Elektrolyte bei tiefen Temperaturen aufgrund ihres begrenzten Flüssigbereichs eingeschränkt.

### Nichtwässrige Elektrolyte:

Nichtwässrige Elektrolyte verwenden aprotische, polare Lösungsmittel. Aprotische Lösungsmittel besitzen im Vergleich zu Wasser aber meist eine höhere Viskosität  $\eta$ . Die höhere Viskosität führt jedoch gemäß der Gleichung nach Stokes (Gleichung 60) zu einer höheren Reibungskraft  $F_R$ , somit zu einer geringeren Ionenbeweglichkeit und letztendlich zu einer geringeren Leitfähigkeit.

$$F_R = 6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta \cdot v \quad (60)$$

Dabei ist  $r$  der Stokes-Radius, der Radius des solvatisierten Ions,  $\eta$  die Viskosität der Lösung und  $v$  die Geschwindigkeit des Ions. Um ausreichend viel Leitsalz lösen zu können, sollte die Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  des verwendeten Lösungsmittels groß sein, um die Bildung von Ionenpaaren zu höheren Konzentrationen zu verschieben.

Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätszahl haben allerdings in der Regel eine hohe Viskosität.<sup>[16]</sup> Nur die Lösungsmittelklasse der Nitrile, wie z.B. Acetonitril, erfüllen die Anforderungen einer hohen Dielektrizitätskonstante (DK) und kleinen Viskosität. Zudem weist Acetonitril eine gute elektrochemische Stabilität auf. Der Einsatz von Acetonitril wird jedoch aufgrund seiner eventuell giftigen Eigenschaften für den Einsatz in Energiespeichersystemen immer häufiger in Frage gestellt.

Lösungsmittelmischungen aus niederviskosen Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätszahl und hochviskosen Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätszahl könnten in Zukunft in Konkurrenz zu Acetonitril treten.<sup>[17,18]</sup>

### **Leitsalze:**

Die Hauptaufgabe der Leitsalze besteht darin, eine hohe ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten zu gewähren. Damit sich das Salz in ausreichendem Maße im verwendeten Lösungsmittel lösen kann, müssen seine Gitterenergie und seine Assoziationskonstante  $K_A$  in einem Lösungsmittel möglichst klein sein.

Diese Anforderung kann durch strukturelle Modifizierung organische Leitsalze erfüllt werden. Ziel ist es, organische Anionen zu entwickeln, die eine Delokalisierung der negativen Ladung ermöglichen. So soll die ionische Wechselwirkung mit dem Kation verringert, also die Gitterenergie des Salzes sehr klein gehalten werden, um eine hohe Löslichkeit des Salzes zu erreichen. Die Delokalisation der negativen Ladung wird durch elektronenziehende Substituenten, wie zum Beispiel Fluor, oder durch eine Ladungsverteilung über Mesomerie unterstützt.<sup>[19,20,21]</sup> Eine andere Möglichkeit, die Löslichkeit zu erhöhen, besteht in der Verwendung gering symmetrischer Ionen, die eine Störung des Ionengitters bewirken können. Ziel dieser Arbeit ist unter anderem die Synthese neuer Borate verringerter Symmetrie für den Einsatz in Doppelschichtkondensatoren, wobei Tetraethylammonium, 1-Ethyl-3-methylimidazolium und 1-Butyl-3-methylimidazolium als Kationen verwendet wurden.

Einen wesentlichen Beitrag zum elektrochemischen Serienwiderstand  $R_{\text{ESR}}$  eines Kondensators leistet die Leitfähigkeit des verwendeten Elektrolyten. Diese sollte dementsprechend sehr hoch sein, um den Wert für  $R_{\text{ESR}}$  gering halten zu können.

Zwischen spezifischer Leitfähigkeit  $\kappa$  und molarer Leitfähigkeit  $\Lambda$  besteht folgender Zusammenhang:<sup>[22]</sup>

$$\kappa = \Lambda \cdot n_e \cdot c \quad (61)$$

Dabei ist  $n_e$  die elektrochemische Wertigkeit eines binären Salzes mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_+$  und  $\nu_-$  und den Ionenladungen  $z_+$  und  $z_-$ :

$$n_e = \nu_+ z_+ = |\nu_- z_-| \quad (62)$$

Die molare Leitfähigkeit  $\Lambda$  setzt sich aus den Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_i$  bzw. den Ionenbeweglichkeiten  $u_i$  zusammen.  $F$  ist dabei die Faraday-Konstante.:

$$\Lambda = \lambda_+ + \lambda_- = F(u_+ + u_-) \quad (63)$$

Mehrere Variablen beeinflussen die Leitfähigkeit  $\kappa$  einer Elektrolytlösung. Die spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$  ist abhängig von:

- der Konzentration der Ionen ( $c_+$ ,  $c_-$ ),
- der Löslichkeit des Elektrolyten<sup>[23]</sup>
- der Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels,
- der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  des Lösungsmittels,
- den Stokes-Radien der Ionen ( $r_+$ ,  $r_-$ ) und letztendlich von
- der Assoziationskonstante  $K_A$ .

Der Stokes-Radius der Ionen bezieht sich auf den „Radius“ der solvatisierten Ionen. Er ist daher in der Regel größer als der Ionenradius selbst. Nur im Falle von unsolvatisierten Ionen werden diese beiden Radien gleich groß.

Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurven von Elektrolyten, deren Löslichkeit ausreichend groß ist, verfügen über typische Maxima als Folge zweier gegenläufiger Effekte. Zum einen steigt mit zunehmender Salzkonzentration die Ladungsdichte, zum anderen nimmt die Ionenbeweglichkeit mit steigender Salzkonzentration ab. Bei Elektrolyten mit geringen

Assoziationseffekten kann nach Molenat das Maximum ausgehend von (61) mit folgender Gleichung mathematisch beschrieben werden:<sup>[24]</sup>

$$d\kappa = n_e (\Lambda dc + cd\Lambda) = 0 \quad (64)$$

Leitfähigkeitsmessergebnisse können besonders gut mit der empirischen Casteel-Amis-Gleichung ausgewertet werden:<sup>[25]</sup>

$$\kappa = \kappa_{\max} \left( \frac{m}{\mu} \right)^a \exp \left[ b(m - \mu)^2 \right] - \frac{a}{\mu} (m - \mu) \quad (65)$$

Dabei steht  $m$  für die Molalität des Salzes bei der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ .  $\mu$  ist die Molalität bei der maximalen Leitfähigkeit  $\kappa_{\max}$ .  $a$  und  $b$  sind empirische Konstanten, die keine physikalische Bedeutung haben. Eine ausführliche Behandlung von Gleichung (65) findet sich in den Literaturstellen<sup>[26,27,28]</sup>. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist konzentrationsabhängig. Hohe Konzentrationen führen vor dem Maximum zu hohen Leitfähigkeiten. Voraussetzung dafür ist eine kleine Assoziationskonstante  $K_A$ .  $K_A$  ist ein Maß für die Ion-Ion-Wechselwirkung, die zur Ionenpaarbildung führt. Ionenpaare bestehen aus nicht leitfähigen gepaarten Einheiten entgegen gesetzt geladener Ionen.<sup>[29]</sup> Eine hohe  $K_A$  bewirkt ein Absinken der Anzahl der Ladungsträger, was zu einer Verringerung der Leitfähigkeit führen würde. Die Assoziationskonstante für ein Salz mit zwei einfach geladenen Ionen ist auch von der Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel und dessen Dielektrizitätskonstante abhängig. Des Weiteren hängt  $K_A$  von der Ladungsverteilung der Ionen ab. Die Fluorierung der Anionen von Lithiumsalzen ist eine Möglichkeit, den Einfluss der Ionenassoziation auf das Leitfähigkeitsmaximum zu untersuchen, da sich hierbei der Ionenradius von großen Anionen nur geringfügig ändert.<sup>[22]</sup> Fluor als stark elektronegatives Element verursacht durch seinen  $-I$ -Effekt eine Erhöhung der Ladungsdelokalisation am Anion. So bewirkt die Fluorierung von Lithium-bis[1,2 benzendiolato(2-)-O,O']borat(1-),  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2$  zu Lithium-bis[3-fluoro-1,2 benzendiolato(2-)-O,O']borat(1-),  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2$  eine Verkleinerung der Assoziationskonstante um den Faktor 3 in Propylencarbonat (PC) und sogar um den Faktor 5.5 in 1, 2-Dimethoxyethan (DME).<sup>[27]</sup> Dadurch steigt das Maximum der Leitfähigkeit um ca. 30 % in PC und um ca. 80 % in DME.<sup>[22]</sup> Außerdem führt die Ladungsdelokalisation bei Anionen zu geringeren Gitterenergien, was das Löslichkeitsverhalten und somit indirekt die Leitfähigkeit noch weiter begünstigt. Auch die

Zugabe von selektiv Kationen bzw. Anionen solvatisierenden Liganden ist eine weitere Möglichkeit, die Assoziationskonstante eines Elektrolyten klein zu halten.<sup>[22]</sup> Ein großer Nachteil derartiger Liganden ist ihr hoher Preis. Ein weiterer Weg, die Leitfähigkeit des Elektrolyten zu erhöhen, ist der Einsatz von Lösungsmittelmischungen, ein sog. „mixed solvent approach“, oder von gering symmetrischen Ionen. Zusammenfassend kann man festhalten, dass folgende fünf Optimierungsmöglichkeiten den Beitrag des Elektrolyten zum  $R_{\text{ESR}}$  des Kondensators gering halten:<sup>[22]</sup>

- Die Verringerung der Assoziationskonstante durch den Einsatz von Liganden wie -F, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -COOCF<sub>3</sub>, die die Ladungsdelokalisation erhöhen oder gering symmetrischen Ionen,
- die Verwendung Kationen bzw. Anionen verminderter Symmetrie (Löslichkeit  $\uparrow$ ),
- der Einsatz von Liganden zur selektiven Lösung von Kationen und Anionen,
- die Leitfähigkeitsoptimierung mit „mixed solvent approach“ und
- der Einsatz von möglichst kleinen, wenig solvatisierten Ionen (kleine Stokes Radien).

Aus den Gleichungen 6 und 30 ist ersichtlich, dass die maximale elektrostatische Energie, die vom Kondensator gespeichert werden kann, und die maximale Leistung  $P_{\text{max}}$  des EDLC's stark von der angelegten Spannung abhängig sind. Je höher die Spannung, desto mehr Energie kann gespeichert werden bzw. desto höher ist  $P_{\text{max}}$  des EDLC's. Dies führt zu hohen Anforderungen an den Elektrolyten. Daher ist dessen Spannungsfenster von enormer Wichtigkeit. Unter einem Spannungsfenster eines Elektrolyten versteht man den Spannungsbereich, in dem keine Faradayschen Ströme fließen, also keine Reduktion oder Oxidation des Elektrolyten an den Elektroden stattfindet. Das Spannungsfenster wird von der anodischen Grenze  $E_{\text{ox}}$  und der kathodischen Grenze  $E_{\text{red}}$  begrenzt. Die Grenzen werden mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV) bestimmt. Um hohe Spannungen im Kondensator zu erreichen, werden in der Regel organische Elektrolyte mit einem Spannungsbereich bis zu  $> 4\text{V}$  eingesetzt.<sup>[1]</sup>

Wichtig ist dabei, dass die bei der Zersetzung des verwendeten Elektrolyten eventuell entstehenden Zersetzungsprodukte die Elektroden nicht passivieren, indem sie die Poren auf der Kohlenstoffoberfläche verschließen. Dadurch würde die Oberfläche eines Kondensators stark verkleinert und somit auch seine Kapazität. Der ideale Elektrolyt darf die Elektrodenoberfläche nicht passivieren und den Stromsammler, meist Aluminium, nicht korrodieren. Auch sollte das Behältermaterial im elektrochemischen

Doppelschichtkondensator nicht korrosiv durch den Elektrolyten angegriffen werden. Des Weiteren muss der Elektrolyt eine sehr hohe chemische und thermische Stabilität aufweisen. Die elektrochemische Stabilität von Anionen gegenüber Oxidation wird durch stark elektronenziehende Liganden, die eine hohe Ladungsdelokalisation begünstigen, erhöht. Beispiele sind die oben erwähnten Liganden wie -F, -CF<sub>3</sub>, -SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -COOCF<sub>3</sub>.

Diese Liganden bewirken oftmals auch durch ihren starken -I Effekt auch einen niedrigen Schmelzpunkt des Elektrolyten. Auch organische Chelatliganden wie Oxalat, Salicylsäure, etc. bewirken durch ihren Mesomerieeffekt eine Delokalisation der Ladung, dadurch eine Störung der Wechselwirkung zwischen Anion und Kation im Kristallgitter und somit eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Obwohl die spezifische Leitfähigkeit organischer Elektrolyte niedriger als die von wässrigen Elektrolytsystemen ist, wird die niedrigere Leistungsdichte organischer Elektrolytsysteme durch deren höher liegenden, maximal erreichbaren Energiedichte, bedingt durch das größere Spannungsfenster, kompensiert.<sup>[7]</sup>

Zusammenfassend sollte der Elektrolyt eines Kondensators über folgende Eigenschaften verfügen:

- Ein großes Spannungsfenster,
- eine hohe Löslichkeit des Salzes (besonders bei tiefen Temperaturen),
- einen hohen Flüssigkeitsbereich d. h. einen geringen Schmelzpunkt,
- eine hohe spezifische Leitfähigkeit,
- eine niedrige Viskosität über einen breiten Temperaturbereich,
- einen großen stabilen Temperaturbereich (-40°C-70°C),
- geringe Toxizität,
- einen geringen Dampfdruck und
- geringe Kosten.

Letztendlich ist für die Wahl des Elektrolyten aber der direkte Einsatzbereich des EDLC's entscheidend. Werden hohe Leistungsdichten gefordert, d.h. der Kondensator muss in der Lage sein, große Ströme über kurze Zeiträume zu liefern, ist die spezifische Leitfähigkeit als direkter Einflussparameter auf den  $R_{\text{ESR}}$  des EDLC's als limitierender Faktor anzusehen. Ist eine hohe Energiedichte erforderlich, stellt die Zersetzungsspannung  $U$  die limitierende Größe dar.

## 5.5 Literatur

- [1] B. E. Conway; „Electrochemical Supercapacitors“, New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, (1999)
- [2] R. De Levie, *Electrochim. Acta*, 8 (1963), 751.
- [3] R. De Levie, *Electrochim. Acta*, 9 (1964), 1231.
- [4] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett; „Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications“, Oxford, New York, Tokyo, Oxford University Press, (1993)
- [5] A. Lasia, Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, in: B. E. Conway, J. O'M. Bockris, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, Kluwer Academic, New York, 1999.
- [6] J. R. MacDonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York, 1987.
- [7] R. Kötz, M. Carlen, *Electrochimica Acta*, 45 (2000), 2483.
- [8] R. Kötz, M. Hahn, R. Gallay, *J. Power Sources*, 154 (2006), 550.
- [9] R. Kötz, Doppelschichtkondensatoren – Technik, Kosten, Perspektiven, in: Siebentes Kasseler Symposium Energie-Systemtechnik, Erneuerbare Energien und Rationelle Energieverwendung, Energiespeicher und Energietransport, Tagungsband 2002, S. 138-149, ISET e.V.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/ISET2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/ISET2002.pdf)
- [10] R. Kötz, Ph. Dietrich, M. Hahn, F. Büchi, Supercaps – Eigenschaften und Fahrzeuganwendungen, *VDI Berichte* 1874 (2005), 175.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/VDI-05.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/VDI-05.pdf)
- [11] T. Christen, M. W. Carlen, C. Ohler, Energy-power relations of supercaps from impedance spectroscopy data, in: *9th Seminar on Double Layer capacitors and Similar Energy storage Devices*, Deerfield Beach, Florida, USA, 1999.
- [12] T. Christen, M. W. Carlen, *J. Power Sources*, 91 (2000), 210.
- [13] T. Christen, C. Ohler, *J. Power Sources*, 110 (2002), 107.
- [14] R. Kötz, M. Bärtschi, F. Büchi, R. Gallay, Ph. Dietrich, HY. Power – A Fuel Cell Car Boosted with Supercapacitors, in: *12th Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, Florida, USA, 2002.  
[http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap\\_pub/Florida\\_2002.pdf](http://ecl.web.psi.ch/Publications/cap_pub/Florida_2002.pdf)
- [15] P. W. Atkins; „Physikalische Chemie“, Zweite Auflage, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, VCH, (1996)
- [16] G. Eichinger, G. Semrau, *Chem. Unserer Zeit*, 24 (1990), 32.
- [17] H. J. Gores, J. Barthel, *J. Solution Chem.*, 9 (1980), 939.



- [18] J. Barthel, H. J. Gores in: G. Mamantov, A.I. Popov, *Chemistry of Nonaqueous Solutions – Current Progress*, VCH, New York, Weinheim, Cambridge, S. 1-148, (1994)
- [19] M. Eberwein, A. Schmid, M. Schmidt, M. Zabel, T. Burgemeister, J. Barthel, W. Kunz, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003), A994.
- [20] A. Schmid, Dissertation, Universität Regensburg (2000)
- [21] M. Schmidt, Dissertation, Regensburg (1997)
- [22] J. Barthel, H. J. Gores, Liquid Nonaqueous Electrolytes, in: J. O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, VCH, Weinheim, 1999.
- [23] M. Schmidt, A. Kühner, K. D. Franz, G. V. Rösenthaller; Deutsches Patent- und Markenamt, DE 101 03 189 A1.
- [24] J. Molenat, *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, 66 (1969), 825.
- [25] J. F. Casteel, E. S. Amis, *J. Chem. Eng. Data*, 17 (1972), 55.
- [26] J. Barthel, H. J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter, *Top. Curr. Chem.*, 111 (1983), 33.
- [27] J. Barthel, E. Carl, R. Buestrich, H. J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996), 3565.
- [28] J. Barthel, H. J. Gores, G. Schmeer, *Ber. Bunsengers. Phys. Chem.*, 83 (1979), 911.
- [29] J. Barthel, R. Wachter, H. J. Gores, Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions, in: O' M Bockris and B. E. Conway, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, 1979.

## 6 Ionische Flüssigkeiten/Ionic Liquids (ILs)

All die unter Kapitel 5.4 aufgeführten Eigenschaften werden von ionischen Flüssigkeiten besonders gut erfüllt. Im Folgenden sollen die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten kurz dargestellt werden.

Ionische Flüssigkeiten stellen eine Gruppe von flüssigen Elektrolyten dar, d.h. ionische Flüssigkeiten bestehen ausschließlich aus Kationen und Anionen, die jedoch sowohl anorganischer, als auch organischer Natur sein können. Laut Definition besitzen ionische Flüssigkeiten einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C.<sup>[1]</sup> Sind ionische Flüssigkeiten bereits bei Raumtemperatur flüssig, spricht man auch von „Room Temperature Molten Salts, (RMTS)“. Ionische Flüssigkeiten werden oftmals auch als sog. „designer solvents“ bezeichnet.<sup>[2]</sup> Der Grund dafür ist, dass durch strukturelle Modifikationen im Kation bzw. Anion gezielt die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten (z.B. Lösungsmiteileigenschaften, Schmelzpunkt, Viskosität und thermische sowie elektrochemische Stabilität) beeinflusst werden können.

Eine Auswahl typischer Kationen und Anionen heute gebräuchlicher ILs zeigt Abbildung 15.

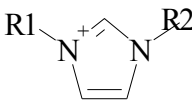
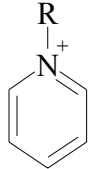

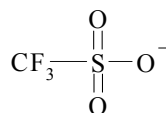
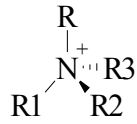
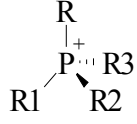
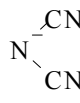
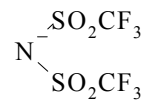


Typische Kationen		Typische Anionen	
			
Imidazolium	Pyridinium	Tetrafluoroborat	Triflat
			
Ammonium	Phosphonium	Dicyanamid	Imid
			
		Tetrachloroaluminat	Thiocyanat

Abbildung 15. Häufig in ILs verwendete Anionen und Kationen

Der charakteristisch niedrige Schmelzpunkt ionischer Flüssigkeiten ist dabei in erster Linie auf deren strukturellen Aufbau zurückzuführen, welcher zu einer starken Schwächung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen zum Ziel haben sollte. So sollten geeignete Kationen bzw. Anionen einen möglichst gering symmetrischen, d.h. unregelmäßigen Aufbau haben, um dadurch eine möglichst hohe Abweichung von der ideal dichtesten Kugelpackung im Kristallgitter zu erhalten. Große Ionen verminderter Symmetrie mit organischen Substituenten haben sich hierfür als geeignet erwiesen, da der Abstand zwischen den Ionen dadurch genug groß bleibt, um die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen gering zu halten. Liganden, die eine Ladungsdelokalisation auf den Ionen bewirken, unterstützen dabei ebenfalls die Schwächung der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ionen.<sup>[3]</sup> Wichtig ist aber, dass die Ionengröße nicht zu groß wird, so dass die van der Waals Wechselwirkungen zwischen den Ionen gering bleiben, und dadurch der Schmelzpunkt nicht mit der Zunahme der Ionengröße ansteigt.

Der Anwendungsbereich ionischer Flüssigkeiten ist aufgrund ihrer mannigfaltigen Eigenschaften immens. Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten sind nachfolgend aufgelistet:<sup>[4,5,6,7,8,9,10,11]</sup>

- Vernachlässigbar geringer Dampfdruck, nicht flüchtig,
- geringe Toxizität,
- nicht selbstentzündlich,
- hohe Löslichkeit für ionische Verbindungen,
- durch die Wahl der Ionen abstimmbare Lösungsmiteleeigenschaften,
- hoher Flüssigkeitsbereich,
- hohe Grundleitfähigkeit,
- hohe thermische, chemische, wie elektrochemische Beständigkeit und
- relativ niedrige Viskosität

Ionische Flüssigkeiten finden in den unterschiedlichsten Bereichen der Chemie breite Anwendung. So z.B.,<sup>[12,13,14,15,16,17]</sup>

- in der Elektrochemie (Elektroplattierung, Elektrolyte für elektrochemische Energiespeicher),
- bei Übergangsmetallkatalysereaktionen (Hydroformylierung, Heck Reaktion, Ringschluss-Metathese, etc.),

- in organischen Reaktionen (Diels-Alder Reaktion, stereoselektive Halogenierung, Beckmann Umlagerung, Cycloadditionen, etc.),
- in der Biokatalyse,
- bei Polymersynthesen (Ziegler-Natta Polymerisation), und
- in der chemischen Analytik (Extraktionen, Chromatographie, Elektroanalytische Anwendungen)

Die Relevanz ionischer Flüssigkeiten für die gegenwärtige Forschung ist auch daran ersichtlich, dass mehrere chemische Großkonzerne (z.B. BASF AG, Merck KGaA) ionische Flüssigkeiten bereits großtechnisch produzieren und auf dem Chemiemarkt anbieten.<sup>[18,19]</sup>

Ionische Flüssigkeiten sind aufgrund ihrer niedrigen Schmelzpunkte und geringen Dampfdrücke durch Umkristallisations- bzw. Destillationsmethoden sehr schwierig bzw. meist nicht zu reinigen. Dadurch erfolgt der Aufreinigungsprozess ionischer Flüssigkeiten meist durch Extraktionsmethoden oder durch eine gezielte Ausfällung unerwünschter Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch. Aus diesem Grund sollte die Bildung von Nebenprodukten weitgehend vermieden werden.

Daher ist es erstrebenswert ionische Flüssigkeiten mittels Direktsynthesemethoden zu entwickeln, d.h. Kation und Anion werden in einem einzigen Reaktionsschritt erhalten, z.B. durch Alkylierung geeigneter Edukte. Ein Beispiel hierfür zeigt die Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat (Abbildung 16).<sup>[20]</sup> Das Prinzip dieser Direktsynthesemethode wird innerhalb dieser Arbeit bei der Synthese von Trifluoracetaten angewendet (vgl. Kapitel 7, 12).

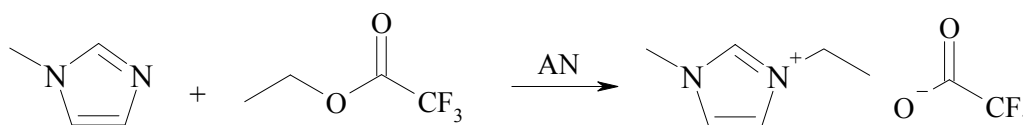


Abbildung 16. Direktsynthese am Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat.<sup>[20]</sup>

Ein weiteres Beispiel für eine Direktsynthese ist die Neutralisation einer Brönstedt-Base mit einer Brönstedt-Säure. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Ethylammoniumnitrat aus Ethylamin und Salpetersäure. Ethylammoniumnitrat ist bereits seit 1914 bekannt und gilt als erstes bei Raumtemperatur geschmolzenes Salz.<sup>[21]</sup>

Ist dies nicht möglich, so wird zunächst das gewünschte Kationsalz synthetisiert (vgl. Abbildung 17, (1)), um es dann mit einem geeigneten Anionsalz mittels Ionenaustausch umzusalzen (vgl. Abbildung 17, (2), (3)).

Dabei stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung. Zum einen kann die gewünschte ionische Flüssigkeit durch eine Metathesereaktion dargestellt werden, d.h. das unerwünschte Anion bildet mit dem Kation des anderen Salzes einen schwerlöslichen Niederschlag, der dann von der IL ausgewaschen bzw. abfiltriert werden kann (vgl. Abbildung 17, (2)). Zum anderen ist auch die gezielte Umsetzung eines Halogenidsalzes mit einer Lewissäure möglich (vgl. Abbildung 17, (3)).

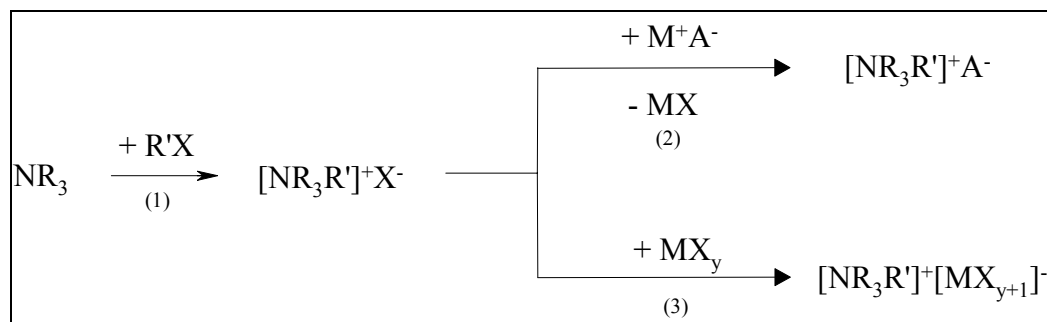


Abbildung 17. Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten.

## 6.1 Literatur

- [1] P. Wasserscheid, Chem. Unserer Zeit, 37 (2003), 52.
- [2] M. Freemantle, Chem. Eng. News, 76 (1998), 32.
- [3] P. Wasserscheid, Angew. Chem., 112 (2000), 3926.
- [4] T. Welton, Chem. Rev., 99 (1999), 2071.
- [5] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, Clean Products and Processes, 1 (1999), 223.
- [6] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, Green Chem., 3 (2001), 156.
- [7] K. R. Seddon, Nature Material, 2 (2003), 363.
- [8] J. H. Davis Jr., P. A. Fox, Chem Commun., (2003), 1209.
- [9] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Suarez, Chem. Rev., 102 (2002), 3667.
- [10] R. Sheldon, Chem. Commun., (2001), 2399.
- [11] C. M. Gordon, Applied Catal., 222 (2001), 101.
- [12] S. Z. El Abedin, F. Endres, ChemPhysChem, 7 (2006), 58.
- [13] H. Zhao, S. V. Malhotra, Aldrichimica Acta, 35 (2002), 75.
- [14] U. Kragl, M. Eckstein, N. Kaftzik, Biocatalytic Reactions in Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, VCH, Weinheim, 2003.
- [15] A. J. Chermichael, D. M. Haddleton, Polymer Synthesis in Ionic Liquids, in: P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, VCH, Weinheim, 2003.
- [16] Enabling Technologies – Ionic Liquids; ChemFiles Vol.5, No.6; Sigma Aldrich (2005).
- [17] S. Pandey, Anal. Chim. Acta, 556 (2006), 38.
- [18] [http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic\\_liquids/?id=V00-c3.SsALqHbw21h9](http://www2.basf.de/en/intermed/nbd/products/ionic_liquids/?id=V00-c3.SsALqHbw21h9)
- [19] [http://www.merck.de/servlet/PB/show/1462150/IL-Brosch%FCre\\_Merck\\_08.2005.pdf](http://www.merck.de/servlet/PB/show/1462150/IL-Brosch%FCre_Merck_08.2005.pdf)
- [20] K. R. Seddon, A. J. Carmichael, M. J. Earle, WO 0140146 (2001).
- [21] P. Walden, Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg), (1914), 1800.

## 7 Allgemeines zu Syntheseverfahren und analytischen Methoden

### 7.1 Allgemeine Informationen

Alle Synthesen wurden mit Hilfe von Schlenk-Arbeitstechniken unter Schutzgas durchgeführt. Zur Entfernung von Verunreinigungen (Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid) wurde der Stickstoff aus der Hausleitung in einer Kolonne aus BTS-Katalysator, CaO, Blaugel und Siccapent nachgereinigt.

Der Druckbereich von  $10^{-2}$  mbar bis  $10^{-3}$  mbar wird im Folgenden als Ölpumpenvakuum (ÖV) bezeichnet, der von  $10^{-4}$  mbar bis  $10^{-6}$  mbar als Hochvakuum (HV).

### 7.2 Syntheseverfahren

#### 7.2.1 Direktsynthese gering symmetrischer Borate des Typs $\text{Kat}^+[\text{BF}_2(\text{Ligand})_x]^-$

Für die Entwicklung neuer Borate mit verminderter Symmetrie des Typs,  $\text{Kat}^+[\text{BF}_2(\text{Ligand})_x]^-$  (Kat = Kation), wurden zwei unterschiedliche Syntheseverfahren verwendet, die nachfolgend näher beschrieben werden.<sup>[1,2]</sup>

##### 7.2.1.1 Direktsyntheseweg mittels partieller Substitution von Fluor durch eine leicht abspaltbare Abgangsgruppe<sup>[1]</sup>

Das Prinzip der Synthese beruht auf der partiellen Substitution von Fluor am Tetrafluoroborat-Anion ( $[\text{BF}_4]^-$ ) durch eine andere Abgangsgruppe, welche in einem zweiten Reaktionsschritt durch den gewünschten Liganden ersetzt wird. Als geeignete Abgangsgruppen haben sich perfluorierte Lithiumalkoholate erwiesen.

Ein Beispiel für ein geeignetes Anion steht mit Lithiumhexafluoroisopropanolat, (LiHFIP), zur Verfügung,<sup>[1]</sup> welches in dieser Arbeit auch verwendet wird. Der Vorteil der Verwendung des Liganden Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolat ist, dass es relativ einfach herzustellen ist und sich bequem durch Sublimation aufreinigen lässt. Zudem ist dieses Alkoholat in den Lösungsmitteln, die für die weiteren Reaktionen, in der Regel Acetonitril, benötigt werden, sehr gut löslich.

Koide Makato et al. synthetisierten mittels dieses Syntheseweges das gering symmetrische Lithiumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat, ( $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ ) (Abbildung 18).<sup>[1]</sup>

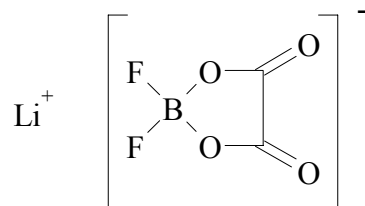
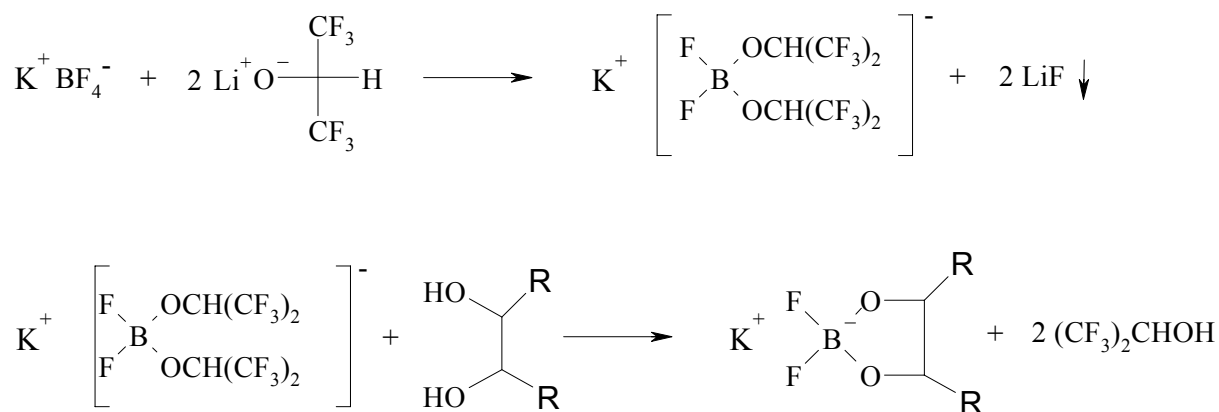


Abbildung 18. Lithiumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat

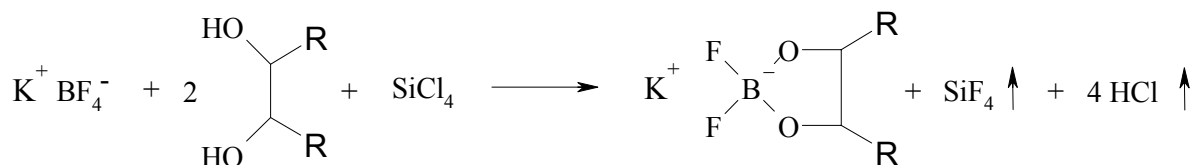
Dabei wird Fluor an  $\text{Li}[\text{BF}_4]$  durch  $\text{LiHFIP}$  stöchiometrisch substituiert, wobei frei werdende  $\text{Li}^+$ -Kationen mit den substituierten  $\text{F}^-$ -Anionen in Acetonitril sehr schwer lösliches Lithiumfluorid ( $\text{LiF}$ ) bildet. Dieses kann bequem über eine G4-Glasfritte abfiltriert werden. Im darauf folgenden Syntheseschritt wird dann Hexafluoropropanolat durch Oxalat ersetzt. Das allgemeine Reaktionsschema zeigt Abbildung 19.

Abbildung 19. Allgemeiner Syntheseweg von  $\text{K}^+[\text{BF}_2(\text{Ligand})_x]^-$  nach dem Reaktionsweg von Koide Makato et al. <sup>[1]</sup>

### 7.2.1.2 Direktsyntheseweg über Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ )<sup>[2]</sup>

Das Prinzip der Synthese beruht auf dem Halogenaustausch zwischen dem  $[\text{BF}_4]^-$  Anion und  $\text{SiCl}_4$ . Dabei kommt es zur Bildung von gasförmigen Siliciumtetrafluorid ( $\text{SiF}_4$ ) und  $\text{HCl}$ -Gas. Das allgemeine Reaktionsschema ist Abbildung 20 dargestellt.

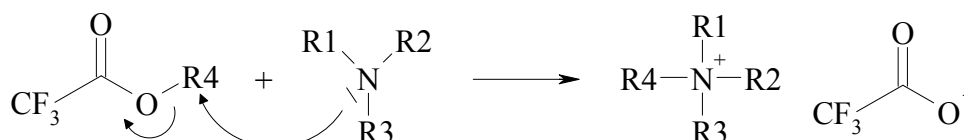


Abbildung 20. Allgemeiner Syntheseweg von  $\text{K}^+[\text{BF}_2(\text{Ligand})_x]^-$  mittels  $\text{SiCl}_4$ .<sup>[2]</sup>

Der Vorteil dieser Methode gegenüber der unter 7.2.1.1 beschriebenen Methode ist die Tatsache, dass die Nebenprodukte  $\text{SiF}_4$  und  $\text{HCl}$  gasförmig sind, und somit bequem aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden können. Außerdem tritt keine  $\text{LiF}$  Verunreinigung auf. Des Weiteren ist dieser Syntheseweg deutlich billiger als der in 7.2.1.1 beschriebene Syntheseweg.

### 7.2.2 Syntheseweg von Trifluoracetaten mit unterschiedlichen Ammonium-Kationen

Die Darstellung der Trifluoracetate mit unterschiedlichen gering symmetrischen Kationen erfolgte nach dem Patent von Earl et al.<sup>[3]</sup> Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass keine Nebenprodukte wie z.B. Halogenidverunreinigungen auftreten. Der nukleophile Angriff des Amins erfolgt dabei quantitativ und erlaubt hohe Ausbeuten sehr reiner Produkte. Das Syntheseprinzip ist in Abbildung 21 dargestellt.

Abbildung 21. Allgemeiner Syntheseweg von Trifluoracetaten mit unterschiedlichen Ammonium Kationen.<sup>[3]</sup>

### 7.2.3 Syntheseweg von Tetrakis(trifluoracetato)-boraten mit unterschiedlichen Ammonium-Kationen

Die Darstellung der Trifluoracetate mit unterschiedlichen Kationen verminderter Symmetrie erfolgte nach dem Patent von Arai et al.<sup>[4]</sup> Dieses Verfahren hat ebenfalls den Vorteil, dass keine Nebenprodukte wie z.B. Halogenidverunreinigungen auftreten, und somit das Produkt gut aufgereinigt werden kann.

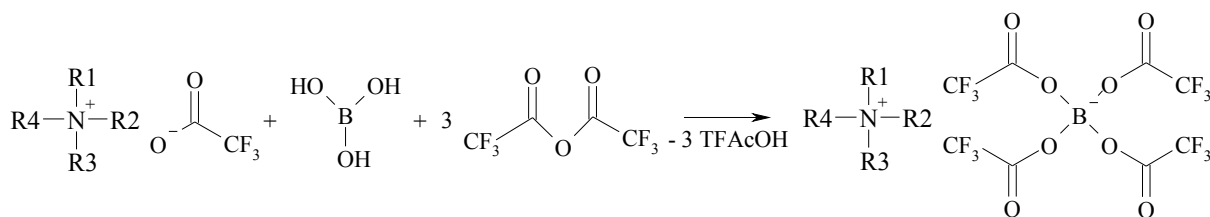


Abbildung 22. Allgemeiner Syntheseweg von Tetrakis(trifluoroacetato)-boraten mit unterschiedlichen Ammonium Kationen.<sup>[4]</sup>

### 7.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen wurden in der zentralen Analytik der Universität Regensburg durchgeführt. <sup>1</sup>H-NMR, <sup>19</sup>F-NMR, <sup>13</sup>C-NMR sowie Dept-135-Spektren wurden in der Regel selbst, <sup>11</sup>B-NMR von Herrn Burgemeister und seinen Mitarbeitern gemessen<sup>1</sup>. Für die jeweiligen Kerne kamen folgende Geräte zum Einsatz:

<sup>1</sup>H-NMR: Bruker Avance 300 (300.1 MHz Messfrequenz)

<sup>13</sup>C-NMR: Bruker Avance 300 (75.5 MHz Messfrequenz)

<sup>11</sup>B-NMR: Bruker Avance 400 (128.4 MHz Messfrequenz)

<sup>19</sup>F-NMR: Bruker Avance 300 (282.4 MHz Messfrequenz)

Das verwendete NMR-Lösungsmittel ist bei den Spektren jeweils explizit mit angegeben. Der externe Standard bei den <sup>1</sup>H-NMR- und bei den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ist TMS (Tetramethylsilan), bei den <sup>19</sup>F-NMR-Spektren ist der externe Standard CFC1<sub>3</sub> und bei den <sup>11</sup>B-NMR-Spektren ist der externe Standard ET-O-ET•BF<sub>3</sub>. Zur Kennzeichnung und Beschreibung der Multiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

Tabelle 1. NMR-Multiplizitäten.

Abkürzung	Aufspaltung
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
tt	Tiplett von Triplett
q	Quartett
q(5)	Quintett
s(6)	Sextett
m	Multiplett

<sup>1</sup> Herrn Dr. T. Burgemeister und seinen Mitarbeitern sei für die Messungen und die Hilfe bei der Interpretation herzlich gedankt.

In  $^{13}\text{C}$ -NMR-dept-Spektren stehen positive Signale für  $\text{CH}_3$  bzw. für CH-Gruppen und werden als dept+ gekennzeichnet. Negative Signale ( $\text{CH}_2$ -Gruppen) werden dementsprechend als dept- dargestellt (dept = distortionless enhancement by polarisation transfer).<sup>[5]</sup>

Die Befüllung der Probenröhrchen mit der zu vermessenden Substanz und deuteriertem Lösungsmittel erfolgte stets im Handschuhkasten.

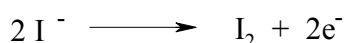
#### 7.4 Wassergehaltsbestimmung mittels Karl-Fischer-Titration

Die Wassergehaltsbestimmung von Lösungsmitteln erfolgte nach der coulometrischen Karl-Fischer-Titration mit Hilfe eines *Mettler DL18 Karl Fischer Titrators*.

Die Karl-Fischer-Reagenzien (*Solvent Apura* und *Titrant 5 Apura*) stammen von der Firma *Merck KGaA, Darmstadt*. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit *Hydranal Wasser Standard 0,10* bzw. mit *Hydranal Standard Wasser 1,00 (Riedel-de Haën)*. Dadurch wird der Korrektur-Faktor *KF* ermittelt.

Die Karl-Fischer-Titration beruht auf der quantitativen Reduktion von Iod mit Schwefeldioxid in Gegenwart einer Stickstoffbase (im klassischen Fall ist diese Base Pyridin).<sup>[6]</sup> Dabei wird die zu untersuchende Substanz in eine Lösung gegeben, die im Wesentlichen Iodid gelöst in Methanol enthält (Titrant), die dann mit einer Methanol-Lösung titriert wird, die  $\text{SO}_2$  und Pyridin oder eine andere Hilfsbase (heutzutage Imidazol aufgrund seiner geringeren Giftigkeit) enthält.

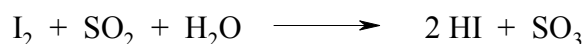
Dabei wird zunächst an der Anode elektrolytisch Iod aus den Iodid-Ionen der Lösung erzeugt:



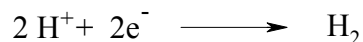
Die der Karl-Fischer-Titration zugrunde liegende Reaktionsgleichung lautet:



Das erzeugte Iod reagiert dann an der Kathode quantitativ mit Wasser und Schwefeldioxid der Lösung zu Iodwasserstoff und Schwefeltrioxid.  $\text{I}_2$  wird dabei zu  $\text{I}^-$  reduziert, wohingegen  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  oxidiert wird.



Die entstehenden Protonen werden an der Kathode zu Wasserstoff-H<sub>2</sub> reduziert.



Über die bei der Elektrolyse geflossene Strommenge kann dann über das Faradaysche Gesetz die Menge des in der Messlösung enthaltenen Wassers bestimmt werden. Der Messbereich des Gerätes geht von wenigen ppm bis 100 % Wassergehalt.<sup>[7]</sup>

Die Analysen werden folgendermaßen durchgeführt:

Eine mit Aceton p.a. gereinigte und im Vakuumtrockenschrank bei 60°C ausgeheizte Hamilton-Spritze wird in den Handschuhkasten eingeschleust und mit der zu untersuchenden Messlösung befüllt. Pro Messung benötigt man ca. 1 mL. Die Spitze der Nadel verschließt man mit einem Gummistopfen. Unmittelbar nach dem Ausschleusen wird die Messung durchgeführt. Dabei werden 3mal je ein Milliliter Messlösung in die Karl-Fischer-Apparatur eingespritzt. Durch Rückwiegen der Spritze nach jeder Messung erhält man jeweils die exakte Masse der eingespritzten Lösung. Das Gerät zeigt nach beendeter Titration die ermittelte Wassermenge ( $m(\text{H}_2\text{O})$ ) an. Mit Gleichung 66 kann daraus direkt der Wassergehalt  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  bestimmt werden, wobei KF der Korrekturfaktor ist.

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{Substanz})} \cdot \text{KF} \quad (66)$$

## 7.5 Thermogravimetrische Messungen (TGA)<sup>2</sup>

Die Zersetzungstemperaturen der neuen ionischen Flüssigkeiten wurden mittels TGA-Messungen bestimmt, die an einer Netzsch TG 209 durchgeführt wurden. Dabei wurden die Proben in eine offene Messzelle aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> überführt und anschließend unter Argon Atmosphäre mit einer Heizungsrate von 10 K min<sup>-1</sup> auf 720 K erhitzt. Die Zersetzungstemperatur wurde dabei durch den Schnittpunkt der verlängerten TG/T-Basislinie (TG = 100 %) und der Tangente an der, ab einer bestimmten Temperatur stark abfallenden TG/T-Kurve bestimmt, die dadurch den Massenverlust der zu vermessenden Substanz, anzeigt.

---

<sup>2</sup> Mein besondere Dank gilt hier Herrn Diplom Chemiker Dirk Gerhard, der die TGA-Messungen am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik von Prof. Dr. Wasserscheid an der Universität Erlangen durchführte

## 7.6 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC, Dynamische Differenzkalorimetrie) wurden Schmelzpunkte, -enthalpien sowie Phasenumwandlungstemperaturen und –enthalpien der neu synthetisierten gering symmetrischen Borate bestimmt. Das Funktionsprinzip der DSC-Methode ist in [8,9,10] näher erklärt.

### Durchführung und Auswertung der Messungen:

Die DSC-Messungen wurden an zwei verschiedenen Geräten durchgeführt. So erfolgten die DSC-Messungen von Tetraethylammoniumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox]) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat ([BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]) (siehe 10.1) an einer Netzsch DSC 205 Phoenix. Dabei wurden Proben der beiden Salze unter Argon Atmosphäre fest in Aluminium Messzellen verschlossen und auf –60 °C bzw. -150 °C abgekühlt und anschließend mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Die Schmelzpunkte bzw. Glasübergangspunkte wurden dann während den vorher programmierten Aufheizungsraten aus den DSC - Thermogrammen bestimmt.<sup>3</sup>

Die DSC-Messungen von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat ([EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]) wurden an einer Mettler DSC 30 durchgeführt. Dabei wurden Proben von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] unter Stickstoff Atmosphäre fest in Aluminium Messzellen verschlossen und über Nacht im Gefrierschrank auf –30 °C gekühlt. Am darauf folgenden Tag wurden die Proben in die auf –20 °C vor gekühlte DSC-Messapparatur überführt. Nach weiterer Abkühlung auf –50 °C mit einer Abkühlungsrate von 2 K min<sup>-1</sup> werden die Proben mit einer Aufheizungsrate von ebenfalls 2 K min<sup>-1</sup> aufgeheizt. Der Schmelzpunkte wurde dann während den vorher programmierten Aufheizungsraten aus den DSC - Thermogrammen bestimmt.<sup>4</sup>

---

<sup>3</sup> Mein Dank gilt auch hier Herrn Diplom Chemiker Dirk Gerhard, der die DSC-Messungen am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik von Prof. Dr. Wasserscheid an der Universität Erlangen durchführte.

<sup>4</sup> Mein Dank gilt hierbei Frau Ulrike Schießl (Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg) für die Durchführung der DSC-Messungen.

## 7.7 Literatur

- [1] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, , H. Sugimoto, M. Koide, European Patent A2 1195834 (2002).
- [2] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, Y. Isono, European Patent A2 1308449 (2003).
- [3] M. J. Earle, A. J. Carmichael, K. R. Seddon, WO-A1 01/40146, 2000.
- [4] J. Arai, I. Higashiibaraki-gun, H. Katayama, M. Kobayashi, I. Hitachiota-shi, H. Yamaguchi, S. Souka-shi, H. Takahashi, S. Souka-shi, M. Kato, S. Souka-shi European Patent A2 1197494 (2002).
- [5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [6] K. Schöffski, Chem. Unserer Zeit, 34 (2000), 170.
- [7] Bedienungsanleitung zum Gerät
- [8] C. Schreiner, Dissertation, in Arbeit.
- [9] W. F. Hemminger, H. K. Cammenga, Methoden der thermischen Analyse, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [10] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H. J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, Springer Verlag, Berlin, 1996.

## 8 Elektrochemische Messmethoden und apparative Ausstattung

In diesem Kapitel werden alle Methoden und die Apparaturen, die zur elektrochemischen Charakterisierung der Salze und der damit hergestellten Elektrolyte verwendet wurden, beschrieben. Bei den elektrochemischen Messmethoden handelt es sich um Leitfähigkeitsmessungen und zyklische Voltammetrie (CV).

Die analytischen Methoden, die zur chemischen Charakterisierung der neuen Salze und Lösungsmittel eingesetzt wurden, wie NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ), TGA-Messungen, DSC-Messungen und Wassergehaltsbestimmung, wurden bereits in Kapitel 7 vorgestellt.

### 8.1 Allgemeine apparative Ausstattung

#### 8.1.1 Das Inertgassystem

Für die unter Schutzgas durchzuführenden Arbeiten stehen zwei Handschuhkästen zur Verfügung. Im Inertgasraum des Handschuhkastens der Firma *MBraun* (Typ: *MB150BG*) herrscht eine Argonatmosphäre (*Linde, Ar 4.6*) mit einem Wassergehalt von 0.1 – 1 ppm bzw. einem Sauerstoffgehalt von 1 – 5 ppm. Die Werte werden jeweils über ein externes Messgerät kontrolliert ( $\text{O}_2$ -Analyzer, *MBRAUN, Garching*, Digital, 1991;  $\text{H}_2\text{O}$ -Analyzer, *MBRAUN, Garching*, Digital, 1991). Die Reinigung der Argonatmosphäre wird durch eine kontinuierliche Umwälzung über Molsieb (X-13) und BTS-Katalysatoren gewährleistet. Die Regeneration der Katalysatoren erfolgt bei Bedarf mit einem Gemisch aus 93.5 % Argon und 6.5 % Wasserstoff (*Linde, Varigon*<sup>®</sup>). Die Steuerung erfolgt automatisch. Die Entfernung von Stickstoffspuren wird durch ein nach geschaltetes Gasreinigungssystem (Typ: *MB200N*) sichergestellt. Dabei wird der Umwälzgasstrom über einen 700 °C heißen Titanschwamm geleitet und dadurch Stickstoff aus der Atmosphäre entfernt. Eine zusätzlich in den Kreislauf eingefügte Kühlfalle, welche mit flüssigem Stickstoff befüllt wird, dient zur Entfernung leichtflüchtiger Lösungsmittelsuren aus der Atmosphäre. Der Argon-Handschuhkasten wurde im Rahmen dieser Arbeit vor allem zur Lagerung von luftempfindlichen Chemikalien und zur Befüllung der Leitfähigkeitszellen (siehe 8.2) verwendet. Der Zusammenbau der elektrochemischen Messzelle und die Herstellung der Elektrolytlösungen erfolgt in einem Handschuhkasten der Firma *Mecaplex*. Dieser wird mit Stickstoff 5.0 betrieben. Der Sauerstoffgehalt liegt bei < 5 ppm, der Wassergehalt bei < 2 ppm. Die Kontrolle erfolgt mit einem  $\text{O}_2$ -Analyzer der Firma *MBRAUN, Garching* bzw. einem  $\text{H}_2\text{O}$ -Analyzer der Firma *Kurt*

*Gerhard, Blankenbach.* Die Regeneration erfolgt bei Bedarf mit einem Gemisch aus 95 % Argon und 5 % N<sub>2</sub>.

### 8.1.2 Autolab PGSTAT30

Mit dem *Autolab PGSTAT30* können unterschiedlichste voltammetrische, amperometrische und impedanzspektroskopische Messungen durchgeführt werden. Zur Impedanzmessung ist ein *FRA2*-Modul implementiert. Für Messungen mit großen Strömen bis zu 10 A ist ein Booster (*BSTR10A*) vorhanden. Allerdings darf der Booster nicht mit dem Multiplex-Modul zusammen betrieben werden. Die Bedienung erfolgt mit einem PC (Betriebssystem *Windows NT*) mit der *GPES*-Software bzw. der *FRA*-Software (für Impedanzmessungen) des Herstellers. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System von Autolab vor allem für voltammetrische Messungen (zyklische Voltammetrie) verwendet.

## 8.2 Messmethoden zur Untersuchung der Elektrolyte

### 8.2.1 Leitfähigkeitsmessungen

Die Apparatur, an der die Leitfähigkeitsbestimmungen durchgeführt werden, besteht aus einem Thermostaten, einer Leitfähigkeitsmessbrücke und einem Satz Leitfähigkeitsmesszellen.

#### 8.2.1.1 Die Thermostatenanlage

Die Leitfähigkeitsmessungen der Elektrolyte erfolgten in einer am Lehrstuhl konzipierten Anlage.<sup>[1]</sup>

Die Anlage besteht aus einem isolierten Thermostatenbad, einem Leistungsverstärker (*Oltronix Power Supply B60-10R*), einer Temperaturregeleinrichtung und einem Kryostaten (*Holzwardt&Co. HM 90W*).<sup>[1]</sup> Die Anlage ermöglicht einen Temperaturbereich zwischen -50 °C und +50 °C. Das Thermostatenbad ist mit Silikonöl (*Baysilon® M5, Bayer AG*) befüllt und wird von einer ca. 20 cm dicken Styroporschicht thermisch isoliert. Diese ist selbst wieder von einem Polyethylenmantel umgeben. Das Silikonöl wird von einem Rührer kontinuierlich durchmischt. Dieser ist an der Oberseite einer Polyacrylplatte, welche das Thermostatenbad abdeckt, montiert. Die Temperaturmessung und Steuerung erfolgt durch eine Wheatstone-Brücke, welche mit einem Pt-Widerstandsthermometer verbunden ist. Die gewünschte Temperatur wird über eine Widerstandsdekade eingestellt, indem man den Widerstand wählt, welcher der gewünschten Temperatur entspricht. Aus der Abweichung



zwischen den Widerständen von Dekade (Soll-Temperatur) und Pt-Thermometer (Ist-Temperatur) resultiert ein Strom, der an einem Microampermeter angezeigt und einem PID-Regler zugeführt wird. Dieser leitet das Steuerungssignal an den Leistungsverstärker weiter, welcher für die variable Heizleistung verantwortlich ist. Der Heizleistung ist eine konstante Kühlleistung entgegengestellt, die allerdings im Einklang mit der Zieltemperatur variabel gewählt werden kann. Die Kühlleistung wird von einem im Thermostatenbad versenkten Wärmetauscher gesteuert. Durch diesen Wärmetauscher strömt Ethanol, welches im Kryostaten gekühlt wird. Am Kryostaten wird eine Temperatur eingestellt, die bei 25°C etwa 20°C unter der Solltemperatur liegt und mit fallender Temperatur kontinuierlich zunimmt. Die Eichung des Thermometers, d.h. Festlegung der einzustellenden Widerstände für verschiedene Temperaturen, wurde mit einem F250MkII Precision Thermometer von ASL (Automatic Systems Laboratories, Milton Keynes) durchgeführt. Diese Thermometer wurde von der Firma WYCO (ROMSAY) gemäß dem UKAS Standard kalibriert, wodurch eine rückführbare Temperaturbestimmung mit einer Genauigkeit von 20 mK erreicht wird.<sup>[2]</sup> Dabei wurde für die verschiedenen Messtemperaturen (25°C bis -35°C) der bei früheren Eichungen ermittelte Widerstand für jede Temperatur eingestellt, der dann solange korrigiert wurde, bis die mit dem Präzisionsthermometer ermittelte Temperatur mit der Solltemperatur übereinstimmte.

### 8.2.1.2 Die Leitfähigkeitsmessbrücke

Die Leitfähigkeiten wurden mit einer von Barthel et. al. entwickelten Leitfähigkeitsmessbrücke bestimmt.<sup>[3]</sup> Die Leitfähigkeitsmessbrücke besteht aus einer symmetrischen Kohlrauschbrücke mit Wagnerschem Hilfszweig, einem Frequenzgenerator mit fest einstellbaren Frequenzen von 30 Hz bis 10 kHz und einer Präzisionswiderstandsdekade der Firma Tettex (Zürich), mit welcher der Widerstand R der Elektrolytlösung in der Leitfähigkeitsmesszelle bestimmt wird.

### 8.2.1.3 Die Leitfähigkeitsmesszellen

Für die Leitfähigkeitsmessungen an den Elektrolytlösungen wurden Kapillarzellen verwendet, welche eine miniaturisierte Form der von Barthel et al. beschriebenen Messzelle darstellen.<sup>[3]</sup> Die Zellen benötigen ein Probenvolumen von ca. 3 mL. Sie bestehen aus einem Glas U-Rohr, in welches zwei Platinring-Elektroden eingeschmolzen sind, siehe Abbildung 23:

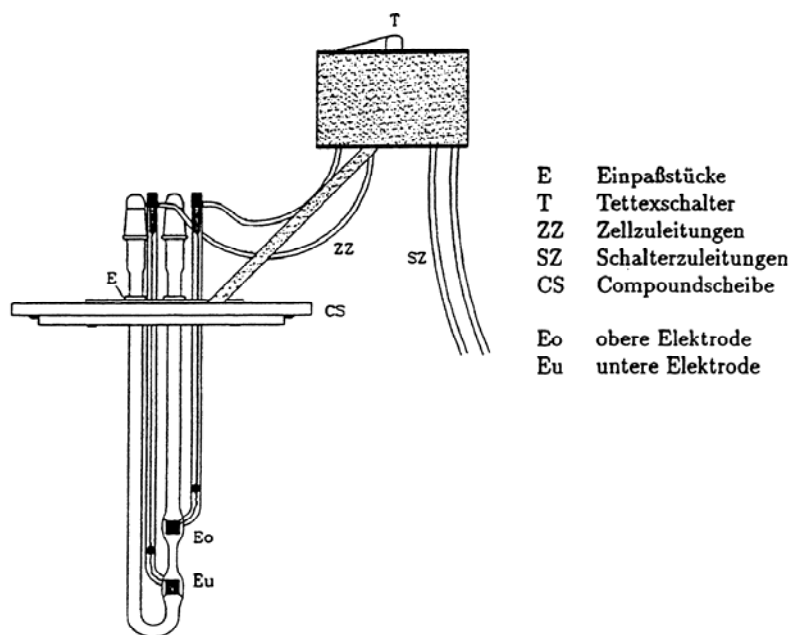


Abbildung 23. Leitfähigkeitsmesszelle mit Halterung, entnommen aus [4].

#### 8.2.1.4 Durchführung der Leitfähigkeitsmessungen

Die Herstellung der Lösungen mit der bekannten Molalität  $m$  erfolgte im Argon – Handschuhkasten (Gleichung 67). Das für die Leitfähigkeitsmessungen verwendete Lösungsmittel, Acetonitril selectipur, stammt von der Firma *Merck KGaA*.

$$m = \frac{n_{\text{Salz}}}{m_{\text{LM}}} = \frac{m_{\text{Salz}}}{M_{\text{Salz}} \cdot m_{\text{LM}}} \quad (67)$$

Die Lösungen werden danach im Handschuhkasten in die zuvor mit Aceton p.a. gereinigten und getrockneten Zellen überführt und dann mit den Schliffkappen verschlossen. Danach werden die Zellen aus dem Handschuhkasten ausgeschleust und in das Thermostatenbad eingehängt. Die Bestimmung des Widerstandes  $R_E$  erfolgte je nach Bedarf frequenzabhängig bei den Frequenzen von 3.5 kHz, 5.0 kHz, 6.5 kHz, 8.0 kHz, bzw. bei einer konstanten Frequenz von 6.5 kHz. Auf eine frequenzabhängige Messung folgt eine lineare Extrapolation auf den Widerstand  $R_\infty$  gemäß Gleichung 68.

$$R = R_\infty + b\nu^{-1} \quad (68)$$

$R=R_{\infty}+bv^{-1}$ , wobei  $v$  die Frequenz und  $b$  ein bedeutungsloser Parameter ist. Die Leitfähigkeit  $\kappa$  wird mit Hilfe von Gleichung 69 bestimmt:

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot B \quad (69)$$

Dabei ist  $R$  je nach Messung (frequenzabhängig, oder nicht frequenzabhängig) der extrapolierte, unendliche Widerstand,  $R_{\infty}$ , bzw. der direkt bei der Frequenz von 6.5 kHz gemessene Widerstand,  $R_E$ .  $B$  ist die Zellkonstante der jeweiligen Messzelle. Die verwendeten Zellkonstanten wurden mittels Kreuzzeichnung bestimmt und sind in folgender Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 2. Zellkonstanten der Messzellen**

<b>Zelle</b>	<b><math>B/\text{cm}^{-1}</math></b>
1A	27.829
2	38.247
3	47.783
6A	89.623
7	47.404
8	52.303

Die Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen wurden bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C). Nähere Informationen zu den Messungen finden sich in den jeweiligen Kapiteln.

Die Leitfähigkeitswerte  $\kappa$  in Abhängigkeit von der Molalität  $m$  wurden mit der vierparametrischen *Casteel-Amis*-Gleichung (Gleichung 65, vgl. Kapitel 5.4) zu Interpolationszwecken gefittet. Dabei ist  $\kappa_{\max}$  [mS/cm] die maximale Leitfähigkeit und  $\mu$  [mol/kg] die zugehörige molale Konzentration am Maximum. Die Parameter,  $a$  und  $b$ , haben keine physikalische Bedeutung. Die nichtlinearen Ausgleichsrechnungen wurden mit *Microcal Origin®* von *Microcal Software Inc.* durchgeführt. Die bei den Fitparametern der einzelnen Auswertungen angegebenen Fehler sind Standardabweichungen.<sup>[5]</sup>

$$\kappa = \kappa_{\max} \left( \frac{m}{\mu} \right)^a \exp \left[ b(m - \mu)^2 \right] - \frac{a}{\mu} (m - \mu) \quad (65)$$

### 8.2.2 Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie (CV) auch als Dreiecksspannungsmethode bekannt, wird einer Arbeitselektrode (AE), ausgehend von einem Anfangspotential  $E_0$  ein sich zeitlich änderndes Potential  $E(t)$  (gemessen gegen eine geeignete Referenzelektrode (RE)) mit konstanter, vorwählbarer Geschwindigkeit aufgeprägt. Nach Erreichen des vorher bestimmten Umkehrpotentials  $E_\lambda$  wird  $E(t)$  wieder zeitlich linear zum Ausgangswert zurückgeführt.<sup>[6]</sup> Der Strom wird bei dieser Methode als Funktion eines Dreieckspotentials gemessen. Die CV-Messungen wurden in Dreielektrodenanordnung, also mit Arbeitselektrode, Referenzelektrode und Gegenelektrode (CE) durchgeführt. Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie kann der Stabilitätsbereich des Elektrolyten bestimmt werden. Außerdem wurden mittels dieser Methode Korrosionsuntersuchungen mit den neu hergestellten Elektrolyten an Aluminium durchgeführt, da in Kondensatoren Aluminium als Material für das Gehäuse wie auch als Trägermaterial bzw. Kontaktierungsmaterial für die Kohlenstoffelektroden eingesetzt wird. Als Arbeitselektroden kamen Glaskohlenstoff (Glassy Carbon, GC) (zur Stabilitätsbestimmung) und Aluminium (Al) (für Korrosionsuntersuchungen) zum Einsatz. Als Gegenelektrode wurde stets Platin eingesetzt. Bei der verwendeten Referenzelektrode handelt es sich um eine nicht wässrige Silberelektrode von *BAS, Riverside UK*. Im Folgenden werden die Messzelle und die verwendeten Elektroden vorgestellt.

#### 8.2.2.1 Die Messzelle

Die Messungen werden in einer speziellen Messzelle aus Glas durchgeführt (Abbildung 24). Die Zelle ist so konstruiert, dass sie vakuumdicht ist. Ein Eintrag von Wasser aus der Luft wird so vermieden. Die Zelle kann somit für den eigentlichen Messvorgang am *Autolab PGSTAT30* auch aus dem Handschuhkasten entnommen werden. Sie benötigt ein Probenvolumen von ca. 15-20 mL.

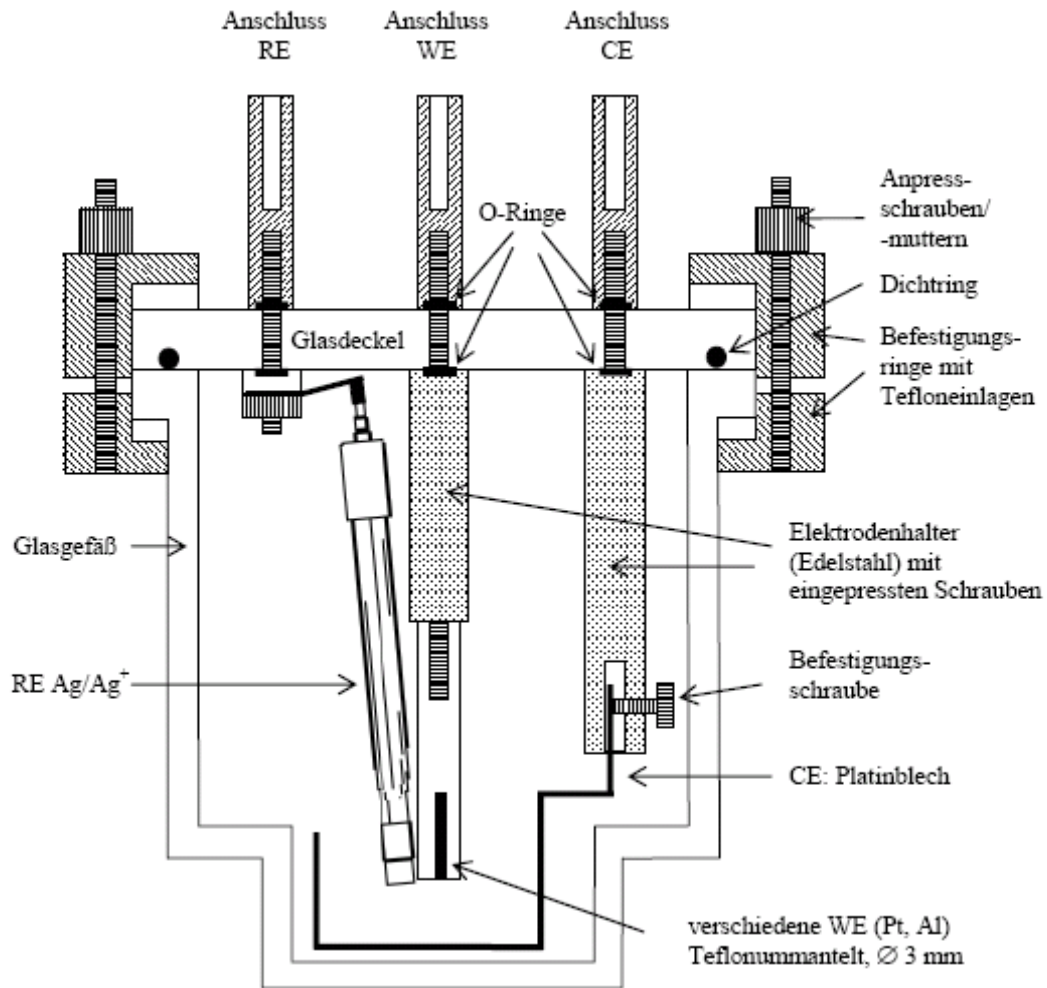


Abbildung 24. Die elektrochemische Messzelle für CV-Messungen, entnommen aus [7].

### 8.2.2.2 Die Referenzelektrode

Referenzelektroden werden verwendet, um die Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode festlegen zu können. Die Referenzelektrode muss daher ein bekanntes, gut reproduzierbares und stabiles Potential besitzen. Außerdem muss die Austauschstromdichte hoch und damit die Polarisierbarkeit gering sein. Um das Potential konstant zu halten, darf sich die Konzentration, der am Redoxprozess beteiligten Spezies, nicht ändern. Dies gelingt entweder durch eine ausreichend hohe Konzentration des Redoxpaares, durch eine konstant gehaltene Konzentration bedingt durch geringe Löslichkeit oder durch Komplexbildung, insbesondere aber durch den sehr hochohmigen Kontakt der Referenzelektrode zum Potentiostaten.

In dieser Arbeit wird als Referenzelektrode eine nichtwässrige Silberelektrode verwendet, welche auf den Arbeiten von Izutsu et al. basiert.<sup>[8,9]</sup> Diese besteht aus einem Glasrohr (von

BAS, Riverside, UK), das sich zu einer Kapillare verengt (6 mm Außendurchmesser) und dort mithilfe eines Teflonschrumpfschlauches mit einer zylindrischen Vycor<sup>®</sup>-Membran verschlossen wird. Das Glasrohr wird mit einer silberhaltigen Elektrolytlösung befüllt, in die ein an einer Teflonkappe befestigter Silberdraht eintaucht. Dabei werden pro mL der zu vermessenden Elektrolytlösung 25 µL einer Stammlösung aus 0.205 mol/L AgNO<sub>3</sub> und 0.410 mol/L Kryptand (Merck, Kryptofix<sup>®</sup> 22 zur Synthese, siehe Abbildung 25) in AN zugegeben. Die Lösung wurde in einem lichtgeschützten Gefäß aufbewahrt.

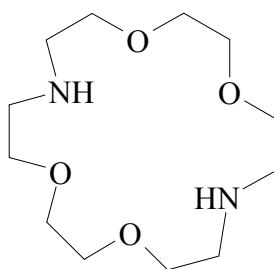
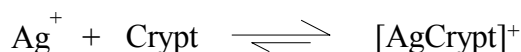


Abbildung 25. 4-13-Diaza-18-Krone-6-Kryptand (2,2)

Der zugegebene Kryptand dient in erster Linie dazu, eine bessere Reproduzierbarkeit des Referenzpotentials/Ruhepotentials und eine bessere Stabilität der verwendeten Referenzelektrode, insbesondere bei Verunreinigungen, zu gewährleisten.<sup>[7]</sup> Außerdem soll der Kryptand die Ag<sup>+</sup>-Ionen komplexieren, um eine konstante Silberionenkonzentration zu gewährleisten.<sup>[8]</sup> Dadurch soll einerseits eine Niederschlagsbildung der Ag<sup>+</sup>-Ionen mit Anionen der zu untersuchenden Elektrolyte verhindert werden, andererseits soll das stark lösungsmittelabhängige Referenzelektrodenpotential der Ag/Ag<sup>+</sup>-Elektrode konstant gehalten werden, wodurch eine bessere Reproduzierbarkeit über verschiedene Lösungsmittel gewährleistet werden soll.<sup>[10]</sup> Dies ist vor allem für Lösungsmittel wichtig, die Ag<sup>+</sup> Ionen schwach assoziieren, wie z.B. Propylencarbonat.

Für die Komplexbildungskonstante gilt gemäß der Komplexierungsreaktion für Ag<sup>+</sup>:



$$K_f = \frac{c_{\text{AgCrypt}^+}}{c_{\text{Ag}^+} \cdot c_{\text{Crypt}}} \quad (70)$$

Aus Gleichung 70 ergibt sich für die Konzentration der freien Ag<sup>+</sup> Ionen:

$$c_{Ag^+} = \frac{1}{K_f} \cdot \frac{c_{AgCrypt^+}}{c_{Crypt}} \quad (71)$$

Gemäß Gleichung 71 ist bei einer großen Komplexbildungskonstante, d.h. bei einer quantitativen Komplexbildung, die Konzentration der freien  $Ag^+$ -Ionen, durch die das Elektrodenpotential bestimmt wird, sehr klein.

Dabei gilt für das Elektrodenpotential E:

$$E = E^0(Ag / Ag^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{AgCrypt^+}}{c_{Crypt}} - \frac{RT}{F} \ln K_f \quad (72)$$

bzw.

$$E = E^0(Ag / AgCrypt^+) + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_{AgCrypt^+}}{c_{Crypt}} \quad (73)$$

wobei,

$$E^0(Ag / AgCrypt^+) = E^0(Ag / Ag^+) - \frac{RT}{F} \ln K_f \quad (74)$$

wird die Konzentration des Kryptanden gegenüber der Konzentration des Silbersalzes im Verhältnis 2:1 eingesetzt, folgt:

$$c_{AgCrypt^+} \cong c_{Crypt} \text{ bzw. } \frac{c_{AgCrypt^+}}{c_{Crypt}} = 1 \quad (75, 76)$$

Die Gleichungen 75 und 76 zeigen, dass der Einsatz des Komplexierungsliganden in doppelter Konzentration im Vergleich zur Silberionenkonzentration eine Art Pufferwirkung bewirkt, so dass das Elektrodenpotential solange konstant bleibt, solange der Quotient,  $c_{Ag/Ag^+}/c_{Crypt}$ , konstant gehalten wird. Dadurch bleibt das Elektrodenpotential von der zugegebenen Menge an Stammlösung ( $Ag^+/Krypt.$ ) zur zu vermessenden Elektrolytlösung weitgehend unabhängig. Eine Veränderung des Quotienten,  $c_{Ag/Ag^+}/c_{Crypt}$ , bewirkt eine

Konzentrationsänderung der freien Silberionen, und dadurch eine Änderung des Elektrodenpotentials. Um die Fehlergrenze der Potentialänderung in einem Bereich von  $\pm 0.5$  mV zu halten, sollte das Verhältnis zwischen  $c_{Ag/Ag^+}/c_{Crypt}$ , innerhalb von 2 % liegen.<sup>[9]</sup>

Eine Skizze der verwendeten Referenzelektrode ist in Abbildung 26 dargestellt.

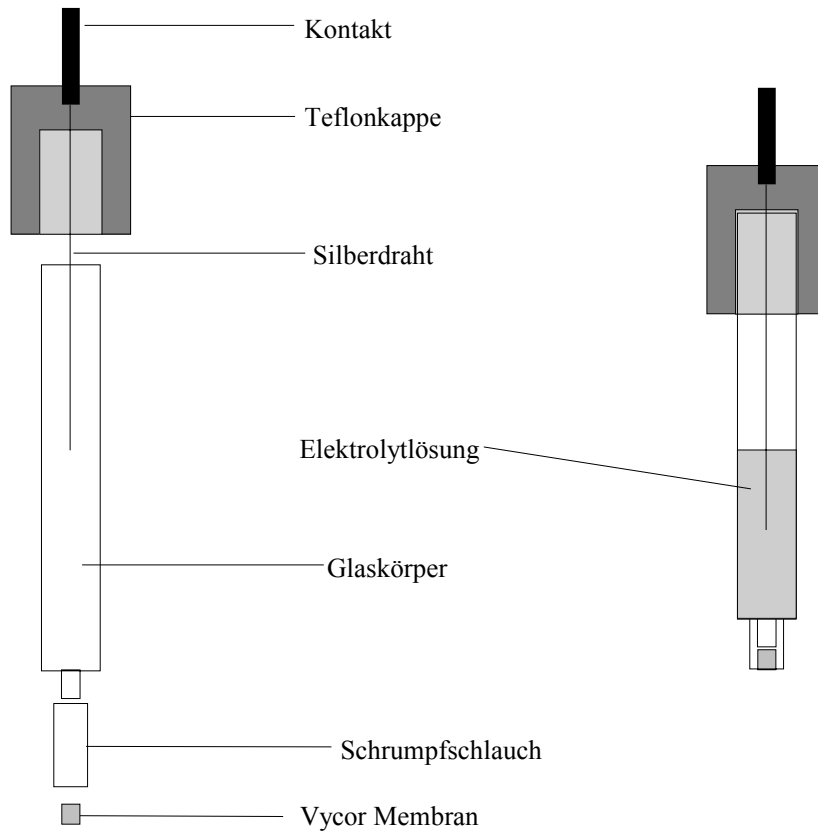


Abbildung 26. Die Referenzelektrode, entnommen aus [11].

### 8.2.2.3 Die Arbeitselektrode

Als Arbeitselektrode werden mit Teflon ummantelte Elektroden der Firma *Metrohm, Filderstadt*, verwendet. Dabei kamen Aluminium- und Glassy Carbon Elektroden zum Einsatz. Der Elektrodendurchmesser beträgt 3 mm, was einer Fläche von  $0.0707 \text{ cm}^2$  entspricht. Da die Oberflächenbeschaffenheit der Arbeitselektrode sehr wichtig für die Reproduzierbarkeit elektrodenkinetischer Messungen ist, müssen diese stets vor Verwendung mit einer Poliermaschine der Firma *Siemens* poliert werden. Dabei beginnt man mit dem größten Poliertuch absteigend bis hin zu dem feinsten Polierleinen. Zu jedem Poliertuch gibt es Diamant-Poliersuspensionen der Firma *Struers* in unterschiedlichen Korngrößen von  $15 \mu\text{m}$  bis zu  $1 \mu\text{m}$ , die man auf die Polierleinen aufsprüht. Nach dem Polieren sollte die Elektrode spiegelblank sein. Sie wird mit Wasser und Aceton p.a. gespült und im Vakuumschrank bei



65°C getrocknet. Ein Elektrodenhalter incl. Arbeitselektrode der Firma, *Metrohm, Filderstadt*, zeigt Abbildung 27.

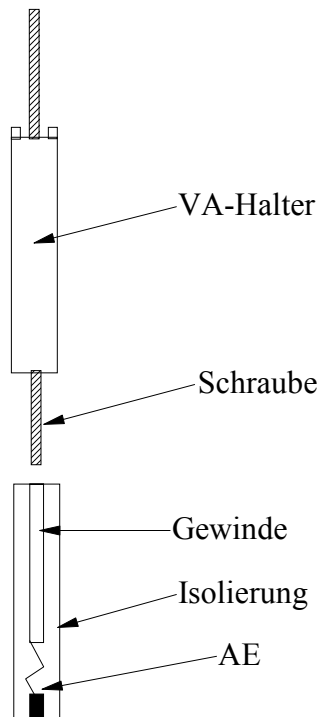


Abbildung 27. Elektrodenhalter der verwendeten Arbeitselektrode, entnommen aus [11].

### 8.2.2.4 Die Gegenelektrode

Als Gegenelektrode wird Platinblech verwendet. Die Elektrode wird, wie in Abbildung 24 über die Arbeitselektrode gebogen und mit einem Elektrodenhalter außerhalb der Lösung kontaktiert.

### 8.3 Literatur

- [1] J. Barthel, R. Wachter, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83 (1979), 634.
- [2] H. G. Schweiger, Dissertation, Universität Regensburg (2004).
- [3] J. Barthel, R. Wachter, H. J. Gores, Temperature Dependence of Conductance of Electrolytes in Nonaqueous Solutions, in: Modern Aspects of Electrochemistry, J. O'M Bockris and B. E. Conway (Eds.), Plenum, New York, 1979, Vol. 13, 1-79.
- [4] E. S. Carl, Dissertation, Universität Regensburg (1998)
- [5] F. Casteel, E. S. Amis, J. Chem. Eng. Data, 17 (1972), 55.
- [6] J. Heinze, Angew. Chem., 96 (1984), 823.
- [7] H. Bruglachner, Dissertation, Universität Regensburg (2004).
- [8] K. Izutsu, M. Ito, E. Sarai, Anal. Sci., 1 (1985), 341.
- [9] K. Izutsu, Electrochemistry in Nonaqueous Solutions, Weinheim, Wiley-VCH, 2002.
- [10] M. Yizhak, Ion Solvation, Chichester, Wiley, 1985.
- [11] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).

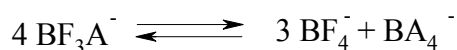
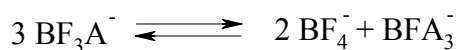
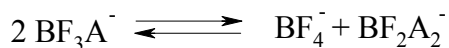
## 9 Synthese der gering symmetrischen Borate

### 9.1 Allgemeine Bemerkung zu den Difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato (2-)- $\kappa$ O]boraten (1-)

Wie bereits in der Literatur beschrieben wurde, bilden Difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato (2-)- $\kappa$ O]borate (1-) keine stabilen Produkte der Form  $\text{Kat}^+[\text{BF}_2(\text{TFac})_2]^-$ , sondern treten als Produktmischungen der Form  $\text{Kat}^+[\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]^-$  auf.<sup>[1]</sup> Dies ist trotz des stöchiometrischen Einsatzes aller Edukte nicht ungewöhnlich, da Bor-Halogenid-Anionen einer Disproportionierung unterliegen. Brownstein und Latremouille haben diesen Effekt mittels der  $^{11}\text{B}$ -NMR und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie spektroskopisch untersucht. Unter anderem wurde die Disproportionierung von  $[\text{BF}_3(\text{TFac})]^-$  ausgehend von folgender Reaktion untersucht:<sup>[2]</sup>



Dabei haben Brownstein und Latremouille folgende Gleichgewichtsreaktionen angenommen:



$\text{A}^-$  ist hierbei ein Ligand wie  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  oder  $\text{N}_3^-$ . Mit Trifluoroacetat als Ligand hat man folgende Produktverteilung festgestellt:

**Tabelle 3: Produktverteilung<sup>[2]</sup>**

$[\text{BF}(\text{TFac})_3]^-$	$[\text{BF}_2(\text{TFac})_2]^-$	$[\text{BF}_3(\text{TFac})]^-$	$\text{BF}_4^-$
0 %	15 %	70 %	15 %

Die Stöchiometrie und die Benennung der Produkte wird in den nachfolgenden Synthesen jeweils auf das  $[\text{BF}_2(\text{TFac})_2]^-$  - Anion bezogen, da dies das gewünschte Hauptprodukt sein soll.

## 9.2 Synthese von Tetraethylammoniumdifluorobis[2,2,2-trifluoroacetato (2-)-κO]borat (1-), [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>], (Direktsynthese)

Innerhalb der Diplomarbeit - Asymmetrische Borate, neue Elektrolyte für Doppelschichtkondensatoren - wurde bereits [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>] mittels Metathesereaktion zwischen Li[BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>] und im HV getrockneten Tetraethylammoniumchlorid, [TEA]Cl neu synthetisiert. Allerdings war das Produkt, wie bei Metathesereaktionen oftmals üblich,<sup>[2]</sup> mit Cl<sup>-</sup> verunreinigt. Um ein chloridfreies Produkt zu erhalten, wurde der Versuch unternommen, [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>] per Direktsynthese, basierend auf dem Ansatz von Koide Makato et al. für Li[BF<sub>2</sub>Ox] (siehe Kapitel 7),<sup>[4]</sup> über [TEA][BF<sub>4</sub>] und Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolat zu synthetisieren.

### 9.2.1 Synthese von Tetraethylammoniumdifluorobis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolato(2-)-O,O']borat(1-), [TEA][BF<sub>2</sub>(HFIP)<sub>2</sub>]

Reaktionsgleichung:

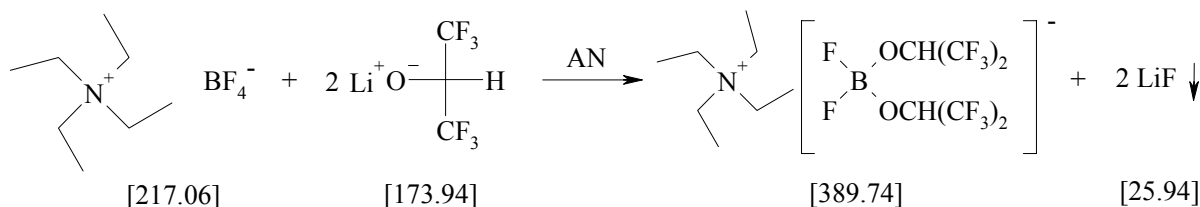


Abbildung 28. Syntheseweg zur LiCl-freien Darstellung von [TEA][BF<sub>2</sub>(HFIP)<sub>2</sub>].

Durchführung:

9.77 g (0.045 mol) [TEA][BF<sub>4</sub>] werden unter Schutzgas in ca. 50 mL Acetonitril (Merck KGaA, selectipur) bei RT in einem 250 mL Dreihalskolben mit Gasanschluss und Rückflusskühler unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wird über einen Trichter portionsweise 15.65 g (0.090 mol) LiHFIP zugegeben. Zu Beginn der Zugabe liegt wie bei der Synthese von LiBF<sub>4</sub> mit LHFIP noch eine Suspension vor, welche sich nach ca. 20 min lösen soll. Da dies auch hier nicht der Fall war, gibt man nochmals so viel Acetonitril (Merck KGaA, selectipur) hinzu, bis sich die Lösung schließlich auflöst. Anschließend wird langsam schrittweise auf 60°C erwärmt. Nach etwa einer halben Stunde tritt bei einer Ölbadtemperatur von 60°C eine leichte Gelbfärbung des Reaktionsgemisches auf. Anschließend wird die Temperatur schrittweise auf 80 °C erhöht und dann das Reaktionsgemisch 2 Tage lang bei 80

°C unter Rückfluss gerührt. Währenddessen fällt aus der klaren, mittlerweile dunkelgelben Lösung feinverteiltes Lithiumfluorid LiF aus. Wie bei der Synthese von  $\text{Li}[\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$  wird der Ansatz nicht weiter aufgearbeitet, sondern direkt in die nächsten Reaktionsschritte eingesetzt.

### 9.2.2 Synthese von Tetraethylammoniumdifluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)- $\kappa\text{O}$ ]borat (1-), $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$

Reaktionsgleichung:

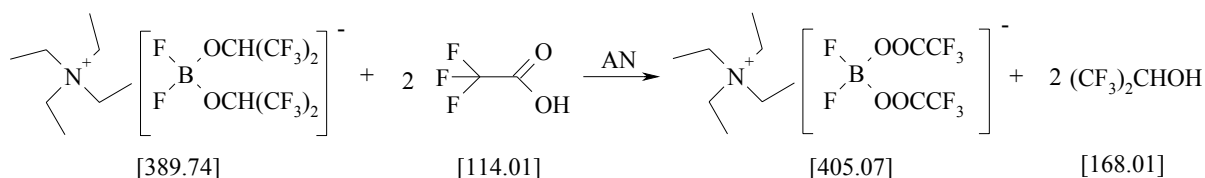


Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ .

Durchführung:

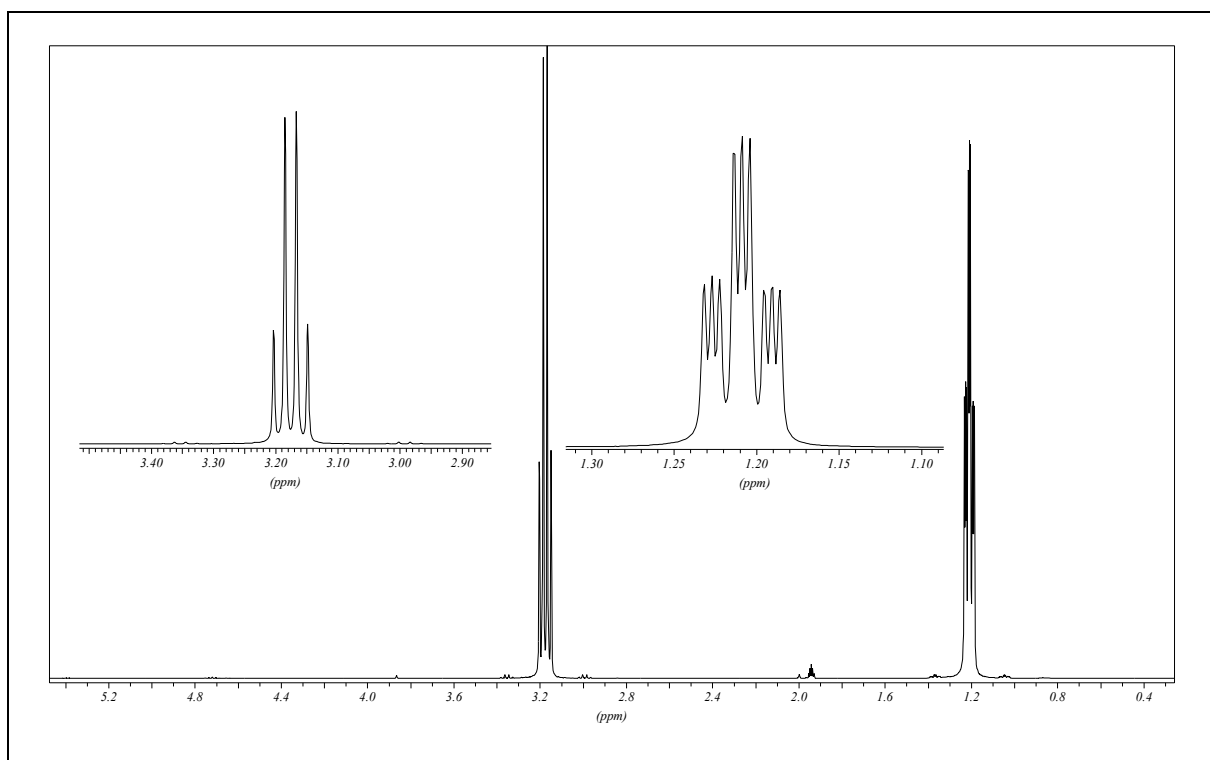
Zum Reaktionsgemisch aus 9.2.1 werden unter Stickstoff über ein Septum mit einer Hamiltonspritze 6.9 mL (0.09 mol) Trifluoressigsäure (Merck KGaA, zur Synthese) tropfenweise zugegeben. Daraufhin wird 1 h bei 80°C unter Stickstoff gerührt. Das bereits ausgefallene Lithiumfluorid lässt man am Boden absetzen. Die flüssige Phase überführt man in einen weiteren Rundkolben. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im Vakuum abgezogen und das Produkt 24 h am ÖV bei 60 °C getrocknet. Da das Produkt nach dieser Zeit weiterhin eine feuchte Konsistenz aufwies, wurde die Temperatur auf ca. 85 °C erhöht und 2-3 Tage am ÖV getrocknet.

Ausbeute:

12.96 g (0.032 mol, 71.1 %) einer dunkelgelben, sehr zähflüssigen Substanz (die Angabe eines exakten Schmelzpunktes ist nicht möglich, da dieser abhängig von der Produktverteilung ist).

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>**Tabelle 4. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFac)<sub>4-x</sub>], (Direktsynthese).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.85 – 4.67	-	-	-	Verunreinigung
3.16	q	7.2	8	4 × N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2.25 – 2.85	-	-	-	Verunreinigung
1.99	s	-	-	“
1.20	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.0^{[5]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.2$	12	4 × N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

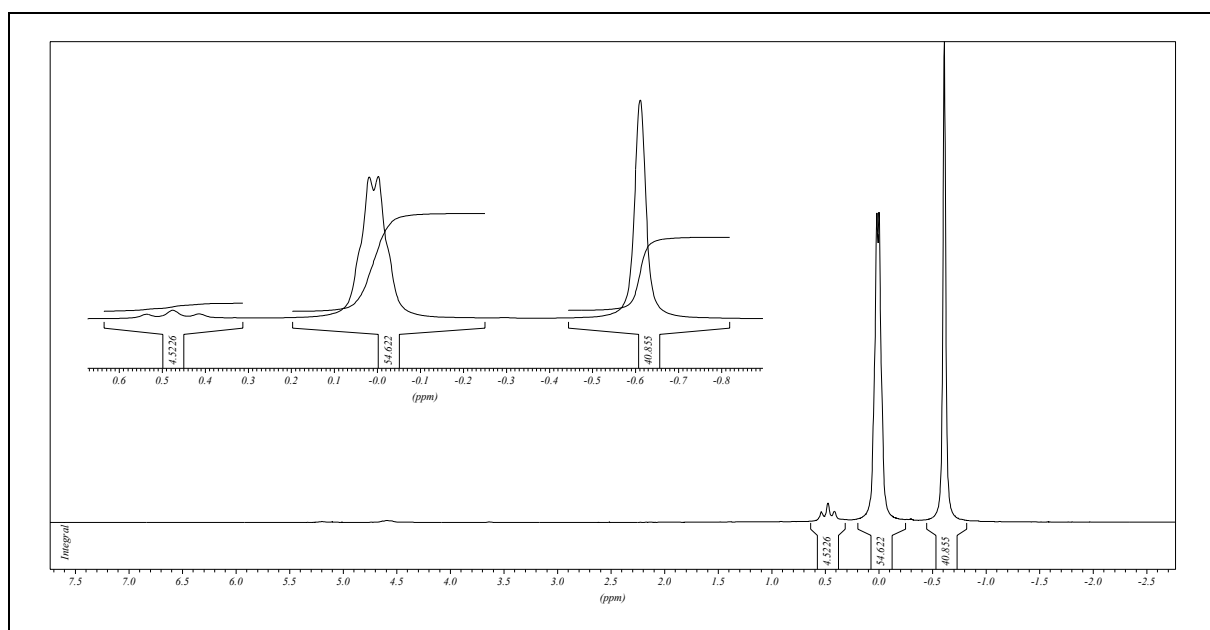
**Abbildung 30. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFac)<sub>4-x</sub>], (Direktsynthese).**

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 5: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ , (Direktsynthese).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	dept	Zuordnung
160.6	q	38.5	0	$\text{CF}_3\text{COO}$
157.6	q	37.8	0	$\text{CF}_3\text{COO}$
116.7	q	287.9	0	$\text{CF}_3\text{COO}$
53.1	t	$^1J_{\text{CN}} = 2.9$	dept -	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
7.6	s	-	dept +	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 6: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ , (Direktsynthese).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
3.6 – 5.2	-	-	Verunreinigung
0.5	s	-	$[\text{BF}_2(\text{TFac})_2]^-$ , 5 %
0.0	q	2.9	$[\text{BF}_3(\text{TFac})]^-$ , 55 %
-0.6	t	7.8	$[\text{BF}_4]^-$ , 41 %

Abbildung 31.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ , (Direktsynthese).

Bewertung der NMR-Spektren:

Im gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektrum des neu hergestellten Salzes  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$  lassen sich eine Multiplettaufspaltung bei 4.67 ppm, sowie drei, kleine Singulett-Peaks zwischen 3.85 ppm und 1.99 ppm erkennen, welche nicht identifizierbaren Verunreinigungen zuzuordnen sind. Durch Integration der Peaks kann man feststellen, dass der prozentuale Anteil der Verunreinigungspeaks weniger als 1 % beträgt. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum treten neben den drei Peaks, die gut zugeordnet werden können noch drei weitere Peaks zwischen 5.2 ppm und 3.6 ppm auf, die auf eventuelle Verunreinigungen deuten könnten. Der prozentuale Verunreinigungsanteil ist aber vernachlässigbar gering. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurde hier nicht gemessen. Auffällig ist, dass der  $[\text{BF}_2(\text{TFac})_2]^-$  - Anteil mit 5 % deutlich kleiner ist, als der Anteil von 15 % bei Brownstein und Latremouille,<sup>[2]</sup> wohingegen der Anteil für  $[\text{BF}_4]^-$  mit 41 % in der Produktmischung deutlich höher liegt als mit 15 % bei Brownstein und Latremouille.<sup>[2]</sup> Dies spricht dafür, dass obiger Reaktionsweg keine genügende Umsetzung des  $[\text{BF}]_4^-$  Anions erlaubt.

Ein Grund hierfür könnte die höhere sterische Abschirmung des Anions durch das im Vergleich zu  $\text{Li}^+$  Kation relativ große  $[\text{TEA}]^+$  Kation sein,<sup>5</sup> so dass ein Angriff des HFIP-Liganden erschwert wird. Auch der  $[\text{BF}_3(\text{TFac})]^-$  - Anteil ist mit 55 % deutlich geringer als 70 %, den der prozentuale Anteil von  $[\text{BF}_3(\text{CF}_3\text{COO})]^-$  bei Brownstein und Latremouille einnimmt.<sup>[2]</sup>

---

<sup>5</sup> Die Produktverteilung von  $\text{Li}[\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$  stimmt dagegen in etwa mit dem von Brownstein/Latremouille beobachteten Produktverhältnis überein.<sup>[1,2]</sup>



### 9.3 Synthese von Tetraethylammoniumdifluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borat (1-), [TEA][BF<sub>x</sub>(TFac)<sub>4-x</sub>], Direktsynthese über SiCl<sub>4</sub>

Um eine LiF Verunreinigung ausschließen zu können, wurde im Folgenden der unter 7.2.1.2 vorgestellte Syntheseweg angewendet.<sup>[6]</sup> Des Weiteren sollte untersucht werden, ob sich die unter 9.2.2 beobachtete Produktverteilung von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFac)<sub>4-x</sub>] unter diesem Syntheseweg ändert.

#### Reaktionsgleichung:

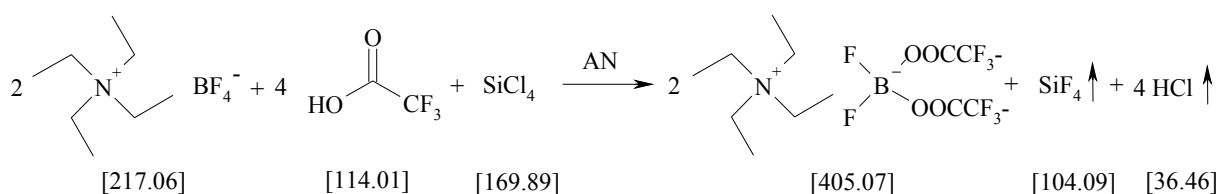


Abbildung 32. Syntheseweg zur Darstellung von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFac)<sub>4-x</sub>].

#### Durchführung:

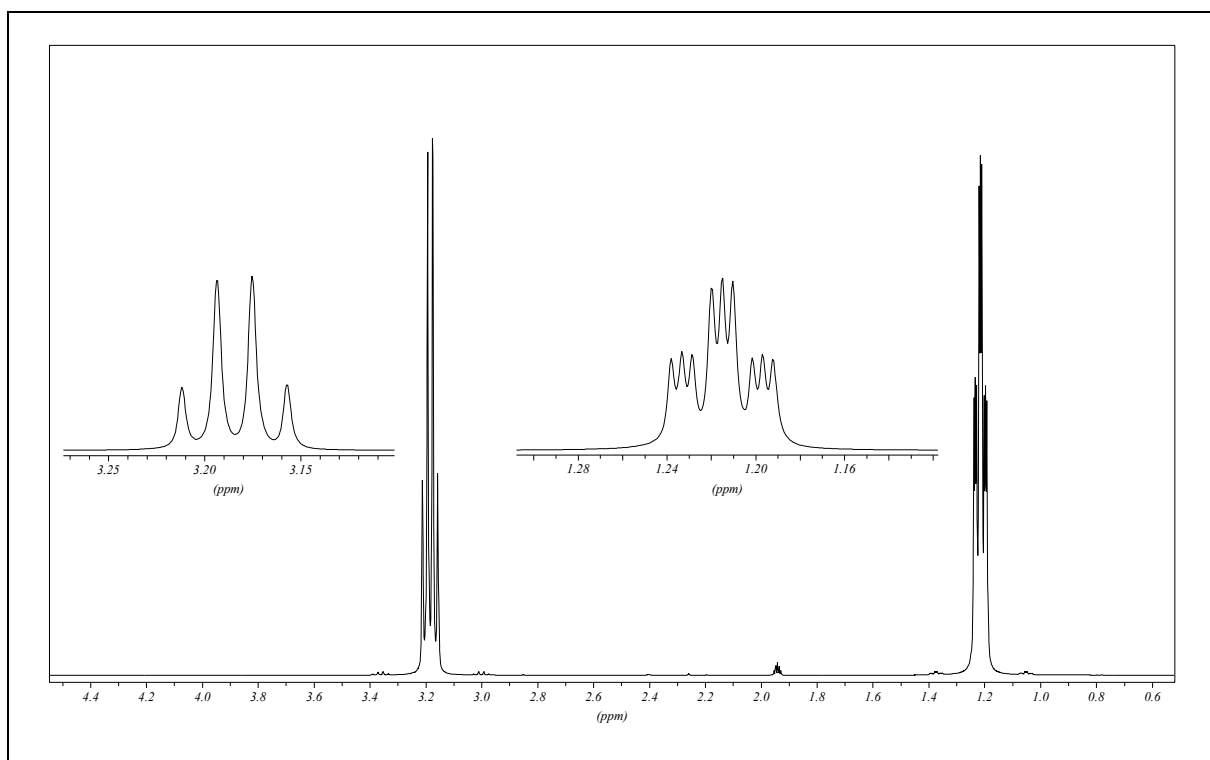
30.25 g (0.139 mol) [TEA][BF<sub>4</sub>], sowie 28.30 mL (0.278 mol) Trifluoressigsäure werden jeweils in wenig Acetonitril gerade bis zur vollkommenen Auflösung gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und ca. 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Mit Hilfe einer Hamiltonspritze werden über ein Septum 8.0 mL (0.070 mol) SiCl<sub>4</sub> langsam zu der Lösung zutropft, wobei eine heftige Gasentwicklung einsetzt. Ab und zu wird das Zutropfen unterbrochen und die Reaktionsapparatur etwa 2 min lang mit Stickstoff gespült. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz über Nacht gerührt. Anschließend wird das Acetonitril abgezogen und die erhaltene Substanz bei ca. 60 °C am ÖV getrocknet. Man erhält ein leicht gelb schimmerndes, bei Raumtemperatur geschmolzenes Salz.

#### Ausbeute:

41.67 g (0.103 mol, 74.0 %) einer gelben, bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeit (die Angabe eines exakten Schmelzpunktes ist nicht möglich, da dieser abhängig von der Produktverteilung ist).

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>**Tabelle 7. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.19	q	7.2	8	4 × N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
1.99 – 2.85	-	-	-	Verunreinigung
1.22	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.0^{[5]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	12	4 × N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

**Abbildung 33. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 8:** Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	dept	Zuordnung
157.0	q	39.8	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
118.4	s	-	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
53.1	t	2.9	dept -	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
7.6	s	-	dept +	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 9:** Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
2.4 - 3.30	s	-	Verunreinigung, 8 %
1.0	s	-	$[\text{B}(\text{TFAc})_4]^-$ , 2 %
0.9	d	14.1	$[\text{BF}(\text{TFAc})_3]^-$ , 16 %
0.5	t	7.8	$[\text{BF}_2(\text{TFAc})_2]^-$ , 28 %
0.0	q	2.9	$[\text{BF}_3(\text{TFAc})]^-$ , 45 %
-0.5	s	-	$[\text{BF}_4]^-$ , 2 %

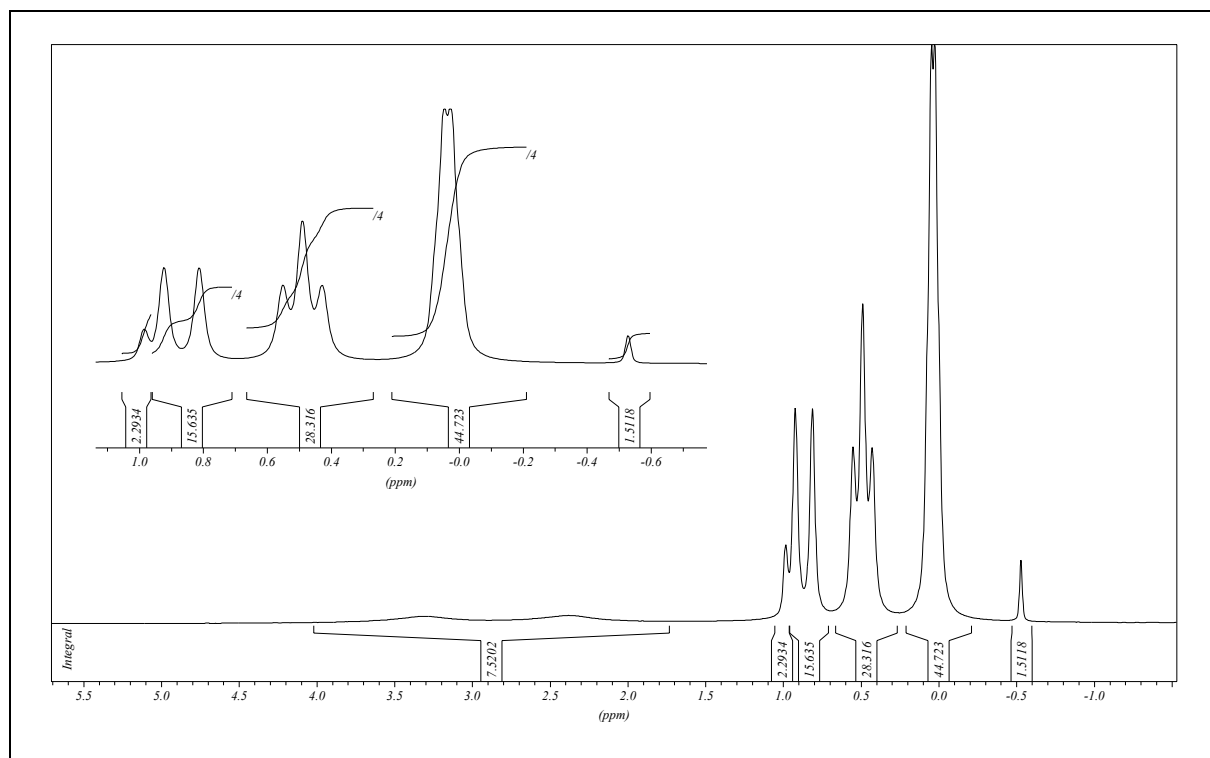


Abbildung 34.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

#### Bewertung der NMR-Spektren:

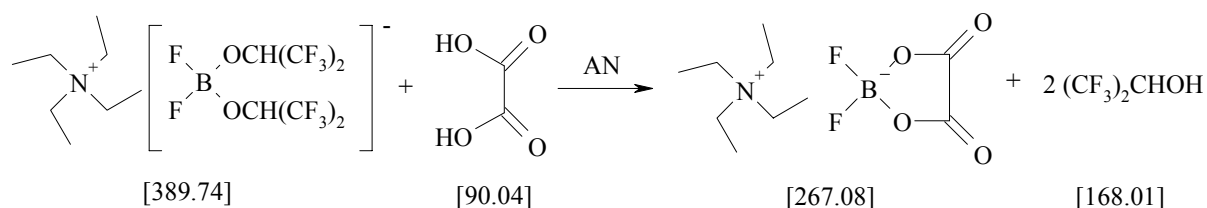
Im gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektrum des neu hergestellten Salzes,  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$ , lassen sich einige nicht näher zuordnbare Verunreinigungspeaks zwischen 1.99 ppm und 2.85 ppm erkennen. Mittels Integration lässt sich zeigen, dass der Verunreinigungsgrad vernachlässigbar klein ist ( $\approx 0\%$ ). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann man eine deutliche Produktverteilung erkennen. Vergleicht man die Produktverteilung mit der Produktverteilung, die man aus dem in den Kapiteln 9.2.1 und 9.2.2 beschriebenen Syntheseweg erhält, so kann man einen erheblich größeren Anteil für  $[\text{BF}_2(\text{TFAc})_2]^-$  (28 % gegenüber 4 %) beobachten. Auch ist der Anteil von  $[\text{BF}_4]^-$  im Vergleich weitaus geringer (2 % gegenüber 41 %). Der  $[\text{BF}_3(\text{TFAc})]^-$  - Anteil von 45 % ist allerdings etwas kleiner als der Anteil von 55 %, welchen man gemäß dem Syntheseverfahren aus 9.2.1/9.2.2 erhält. Gegenüber der Produktverteilung von Brownstein und Latremouille sind erhebliche Abweichungen erkennbar. So ist der Anteil für  $[\text{BF}_2(\text{TFAc})_2]^-$  mit 28 % deutlich größer als der Anteil von 15 % bei Brownstein und Latremouille, wobei der  $[\text{BF}_3(\text{TFAc})]^-$  - Anteil von 45 % weit unter den 70 % bei Brownstein und Latremouille liegt. Der  $[\text{BF}_4]^-$  - Anteil verschwindet fast komplett. Dafür sind im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum sehr deutlich Peaks sichtbar, die  $[\text{BF}(\text{TFAc})_3]^-$  bzw.  $[\text{B}(\text{TFAc})_4]^-$  zugeordnet werden können. Deren prozentualer Anteil liegt bei 16 % bzw. 2 %.

Außerdem treten im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum noch zwei Singulett-Peaks auf, die eventuell auf Polymerisationsprodukte zurückgeführt werden können. Ihr prozentualer Anteil liegt bei 8 %. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum wurde nicht gemessen. Zukünftig ist es sicherlich interessant obigen Syntheseweg weiter zu verfolgen, und die Produktverteilung unter thermischer Belastung (besonders auch im Vergleich zum „klassischen Syntheseweg“, siehe 9.2.1/9.2.2) zu untersuchen. Dies wird im Rahmen eines von der deutschen Forschungsgesellschaft finanzierten Programms - SPP 1191: Ionic Liquids, GO 1001/5-1 - geschehen.

## 9.4 Synthese von Tetraethylammoniumdifluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), [TEA][BF<sub>2</sub>Ox]

Die Synthese von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] wurde nachfolgend mittels der Synthesemethode von Koide Makato et al. durchgeführt.<sup>[4]</sup>

### Reaktionsgleichung:



**Abbildung 35: Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] - (Direktsynthese).**

### Durchführung:

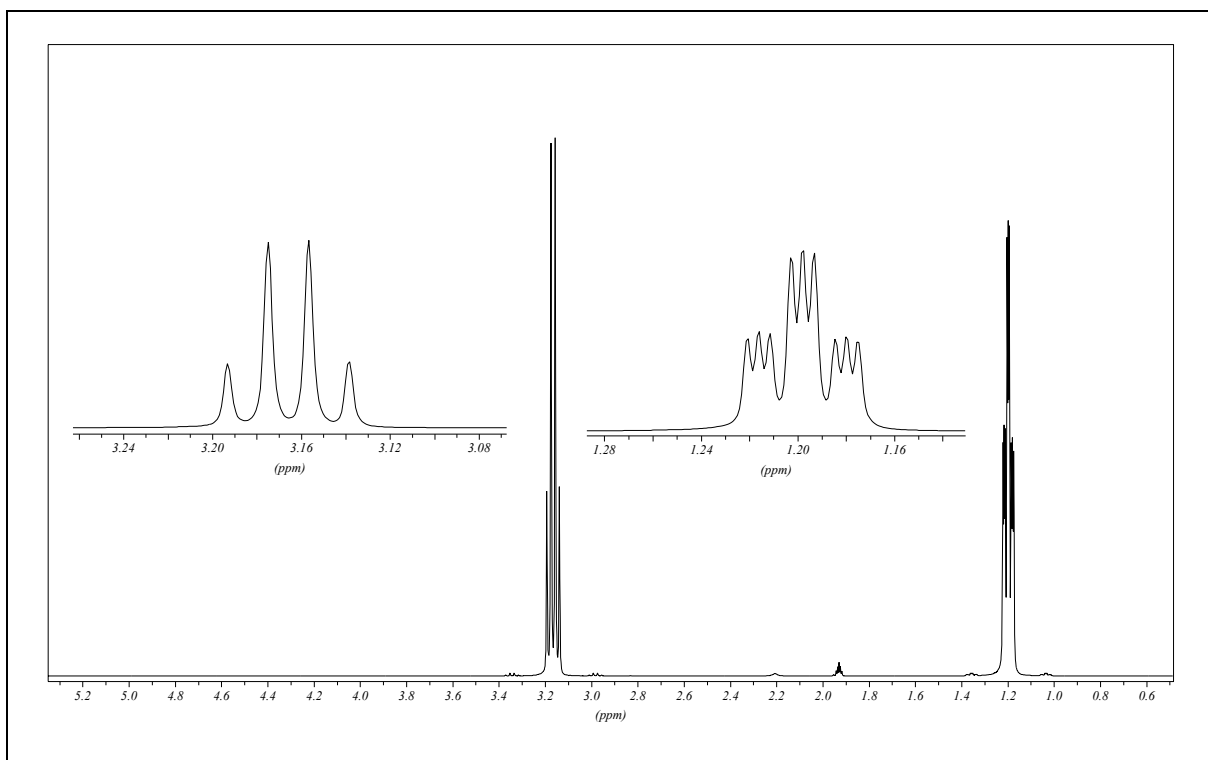
Zunächst werden 4.88 g (0.023 mol) Tetraethylammoniumtetrafluoroborat, [TEA][BF<sub>4</sub>] analog zu der in 9.2.2 beschriebenen Versuchsvorschrift mit zwei Äquivalenten (7.82 g, 0.045 mol) Lithium-1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolat in wenig Acetonitril umgesetzt. Nach beendeter Reaktionszeit wird der Ansatz direkt in den nächsten Syntheseschritt eingesetzt. Zu diesem Reaktionsgemisch werden dann unter Stickstoff über einen Plastiktrichter 2.03 g (0.023 mol) wasserfreie Oxalsäure (Fluka, puriss. p.a.) portionsweise zugegeben. Daraufhin wird 1 h bei 80 °C unter Stickstoff gerührt. Das bereits ausgefallene Lithiumfluorid lässt man am Boden absetzen. Die flüssige Phase überführt man in einen weiteren Rundkolben. Alle flüchtigen Bestandteile werden bei RT im Vakuum abgezogen und das Produkt 24 h am ÖV bei 60 °C getrocknet. Da das Produkt nach dieser Zeit weiterhin eine feuchte Konsistenz aufwies, wurde die Temperatur auf ca. 85 °C erhöht und mehrere Tage am ÖV getrocknet. Man erhält eine bei Raumtemperatur hellgelbe zähflüssige Substanz, welche im Gefrierschrank fest wird.

### Ausbeute:

4.45 g (0.017 mol, 72.4 %) einer dunkelgelben, zähflüssigen Substanz.

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>**Tabelle 10. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.17	q	7.3	8	$4 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
2.83	s	-	-	Verunreinigung
2.21	s	-	-	"
1.20	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.0^{[5]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.2$	12	$4 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

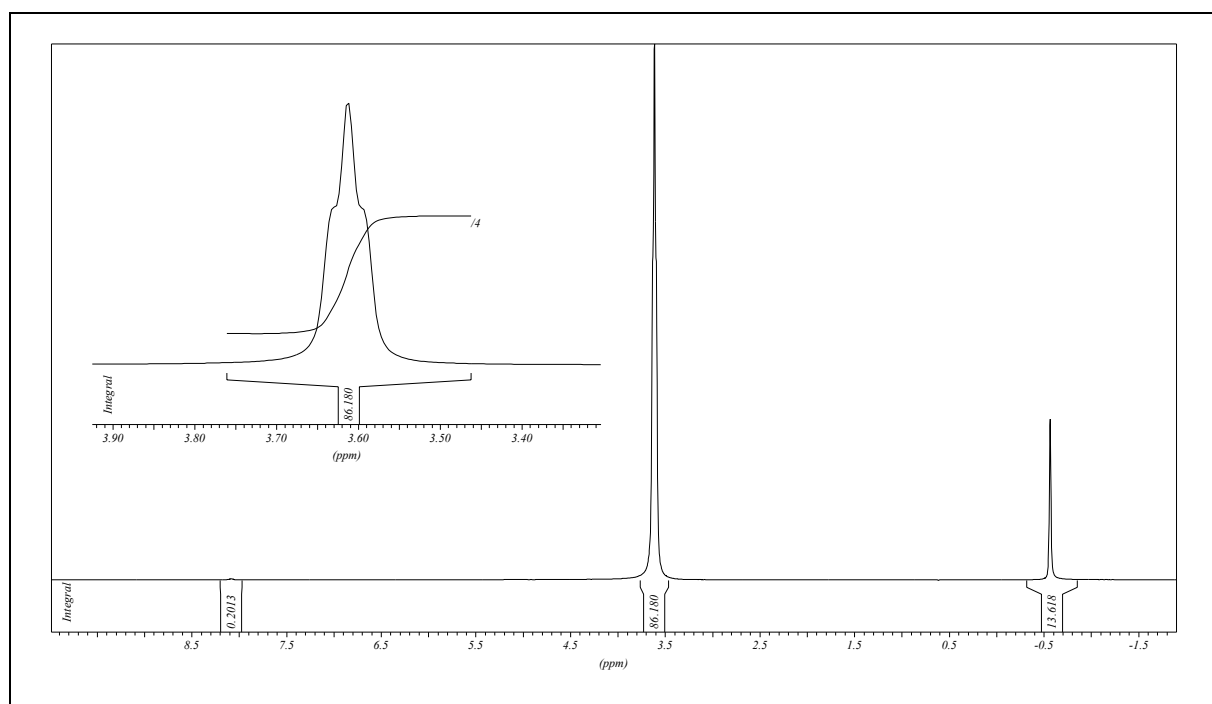
**Abbildung 36. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese).**

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 11. Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Dept	Zuordnung
161.0	s	-	-	-CO
53.1	t	$^1J_{\text{CN}} = 2.9$	dept -	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
7.7	s	-	dept +	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 12: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
8.1	s	-	$[\text{BOx}_2]^-$ , $\approx 0\%$
3.6	t	2.7	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 86 %
-0.6	s	-	$[\text{BF}_4]^-$ , 14 %

Abbildung 37.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese).



### Bewertung der NMR-Spektren:

Im gemessenen  $^1\text{H}$ -Spektrum des neu hergestellten Salzes „Tetraethylammonium-difluorobis[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-)“ lassen sich zwei, kleine Verunreinigungspeaks bei 2.21 ppm und 2.83 ppm erkennen. Mittels Integration lässt sich zeigen, dass der Verunreinigungsgrad vernachlässigbar klein ist ( $\approx 0\%$ ). Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum treten neben den drei, gut zuordbaren Peaks keine weiteren Peaks auf, die auf eventuelle Verunreinigungen deuten könnten. Ein  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum konnte hier nicht gemessen werden.

## 9.5 Synthese von Tetraethylammoniumdifluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox]), Direktsynthese über SiCl<sub>4</sub>

Auch hier wird das Syntheseverfahren aus 7.2.1.2 angewendet.<sup>[6]</sup> [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] wurde parallel zu den Arbeiten aus [7] neu entwickelt. In [7] finden sich bis auf eine Schmelzpunkt-Angabe im Bereich von 20-30 °C jedoch keine weiteren Informationen.

### Reaktionsgleichung:

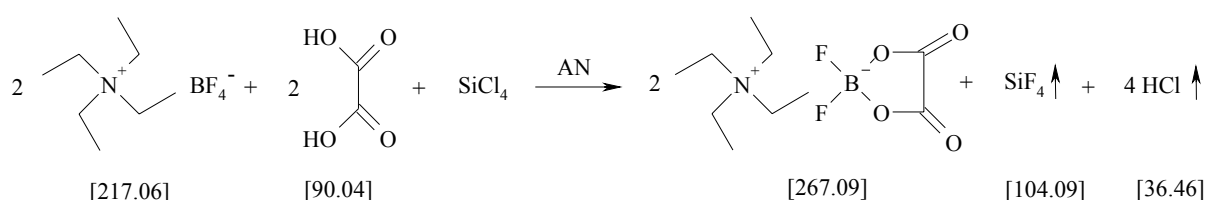


Abbildung 38. Syntheseweg zur Darstellung von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] - (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

### Durchführung:

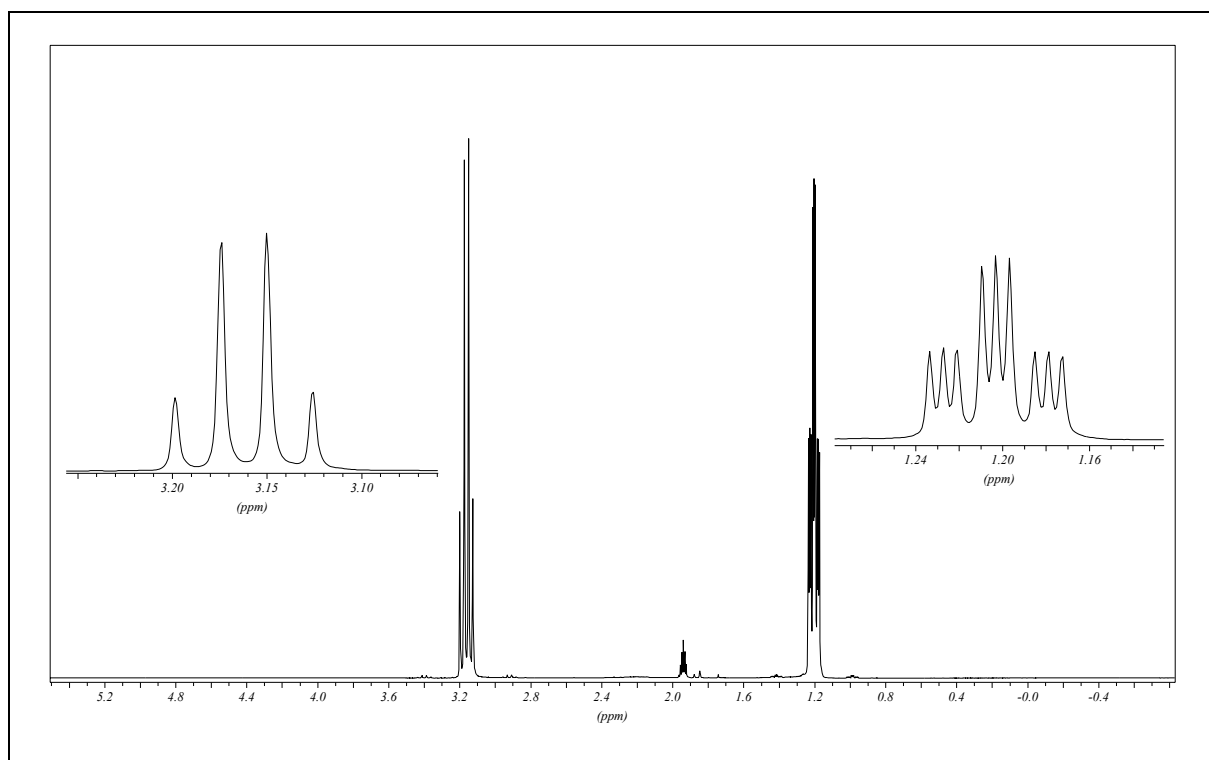
30.25 g (0.139 mol) [TEA][BF<sub>4</sub>], sowie 12.55 g (0.139 mol) wasserfreie Oxalsäure werden jeweils in wenig Acetonitril gerade bis zur vollkommenen Auflösung gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und ca. 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt. Über einen Tropftrichter werden innerhalb von 6 Stunden 8.0 mL (0.070 mol) SiCl<sub>4</sub> zu der Lösung zugetropft, wobei eine heftige Gasentwicklung einsetzt. Ab und zu wird das Zutropfen unterbrochen und die Reaktionsapparatur etwa 2 min lang mit Stickstoff gespült. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und die erhaltene Substanz bei ca. 60 °C am ÖV getrocknet. Man erhält ein bei Raumtemperatur farbloses, niedrig schmelzendes Salz, welches im Gefrierschrank fest wird.

### Ausbeute:

29.44 g (0.110 mol, 79.3%) einer glasklaren, ionischen Flüssigkeit (Schmp. 33 °C).

Analytik: **$^1\text{H}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 13. Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.2	q	7.3	8	$4 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
1.74 – 1.88	-	-	-	Verunreinigung
1.2	tt	$^3J_{\text{HN}} = 1.9^{[5]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	12	$4 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

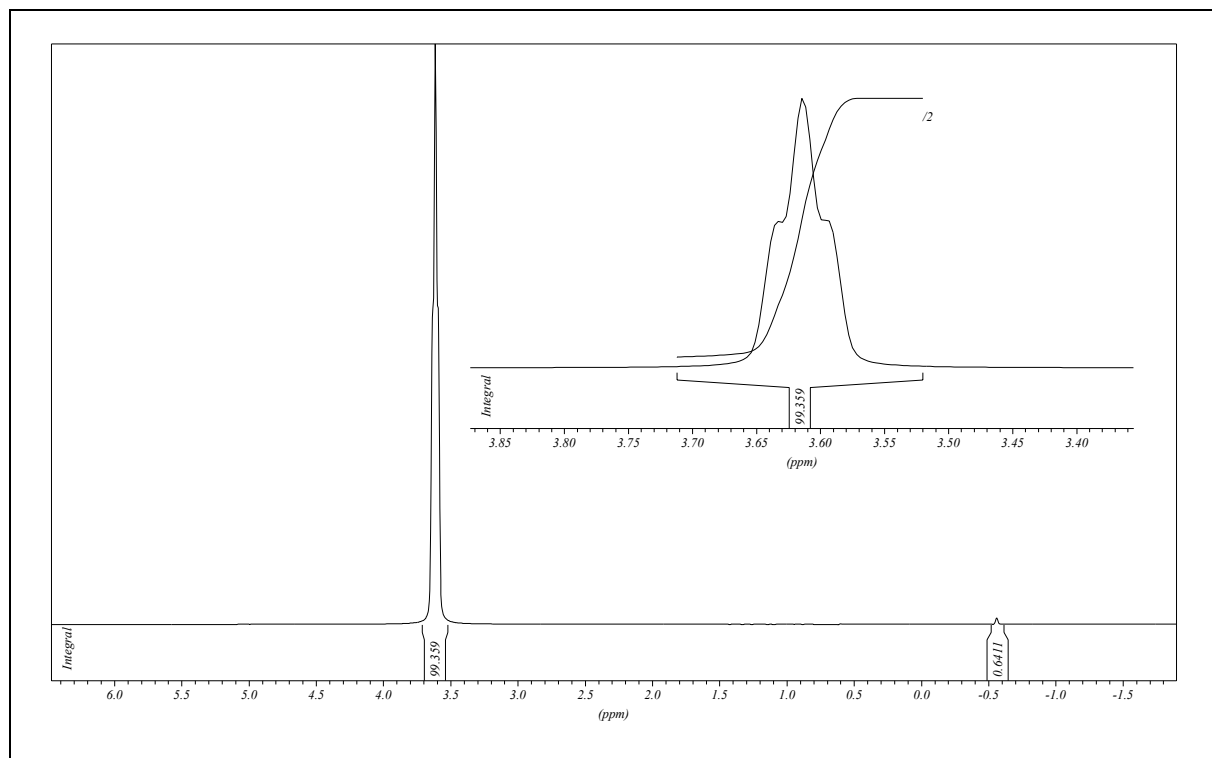
**Abbildung 39.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .**

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 14: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Dept	Zuordnung
159.6	s	-	0	-CO
51.7	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.3$	dept -	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
6.3	s	-	dept +	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

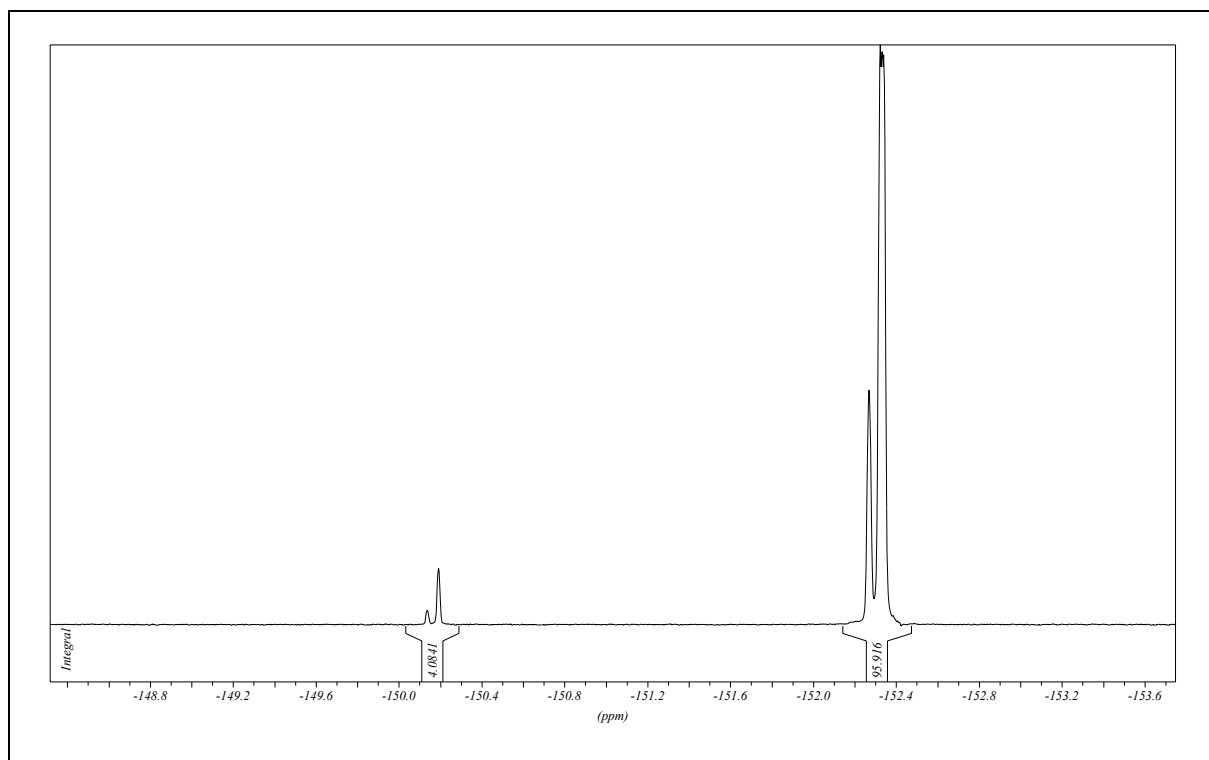
 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 15: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
3.6	t	2.7	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 99.5 %
-0.4	s	-	$[\text{BF}_4]^-$ , 0.5 %

Abbildung 40.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .

**$^{19}\text{F}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 16: Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{FB}}$ / Hz	Zuordnung
-150.1	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_4]^-$
-150.2	s	-	$[\text{}^{11}\text{BF}_4]^-$ , 4 %
-152.3	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$
-152.3	m	-	$[\text{}^{11}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 96 %

**Abbildung 41.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .**Bewertung der NMR-Spektren:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nur sehr geringe Verunreinigungs Spuren zwischen 1.74 ppm – 1.88 ppm, deren Integral-Anteil in der Größenordnung der gut erkennbaren  $^{13}\text{C}$ -Satelliten liegt ( $\sim 0.5\%$ ), was letztendlich auf eine große Gesamtreinheit des Salzes hinweist.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des neu hergestellten Salzes „ $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ “ zeigt keine Verunreinigungen. Im  $^{19}\text{F}$  NMR Spektrum kann man neben den Hauptpeaks bei -152.3 ppm ( $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) noch Peaks geringer Intensität bei -150.2 ppm erkennen, welche dem  $[\text{BF}_4]^-$ -

Anion zugeordnet werden können. Die Integration der beiden Peaks zeigt, dass es sich hierbei um einen geringen Anteil handelt. Der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions liegt bei ca. 4 %. Im  $^{11}\text{B}$  – NMR-Spektrum macht der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions lediglich 0.5 % aus.

Der Grund für die unterschiedlichen prozentualen Anteile sind die in der  $^{19}\text{F}$ - bzw.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie bei Routinemessungen angewendeten, unterschiedlichen Relaxationszeiten. Dies führt zu leichten Abweichungen der Integrale der Probenspezies von der tatsächlichen Zusammensetzung der Probe, wodurch die Vergleichbarkeit zwischen  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Spektren teils etwas ungenau ist.<sup>[8]</sup>

Im Folgenden dienen  $^{11}\text{B}$ -NMR Messungen als Vergleichsstandard, da diese gegenüber den  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektren aufgrund besserer Auflösung genauer ausgewertet werden können. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Reinheit von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$  mit dieser Synthesemethode extrem gesteigert werden konnte, was vor allem auch daran ersichtlich ist, dass im Gegensatz zu der in 9.4 beschriebenen Methode keine Verunreinigungspeaks mehr im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum auftreten. Auch der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions konnte mittels dieser Methode von 13 % auf ca. 0.5 % gesenkt werden.

## 9.6 Synthese von Lithiumdifluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), (Li[BF<sub>2</sub>Ox])

Li[BF<sub>2</sub>Ox] wurde gemäß dem Verfahren aus 7.2.1.2 synthetisiert,<sup>[6]</sup> um durch eine Metathesereaktion mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid, das nach der Methode von [9] synthetisiert wurde, 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat zu entwickeln (siehe 9.7).

### Reaktionsgleichung:

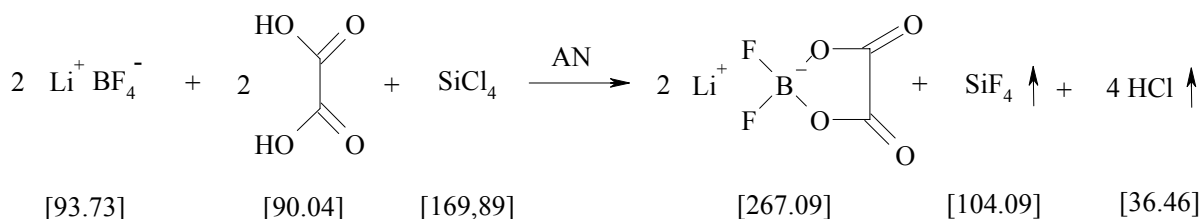


Abbildung 42. Syntheseweg zur Darstellung von Li[BF<sub>2</sub>Ox] - (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

### Durchführung:

Die Synthese wird gemäß der Synthesevorschrift für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] (2.3.8) durchgeführt. Als Edukte werden hierbei LiBF<sub>4</sub> (13.06 g, 0.139 mol), SiCl<sub>4</sub> (8.0 mL, 0.070 mol), und wasserfreie Oxalsäure (12.55 g, 0.139 mol) eingesetzt. Als Produkt erhält man 17.25 g an Li[BF<sub>2</sub>Ox]. (86.3 %) eines farblosen, kristallinen Salzes.

### Ausbeute:

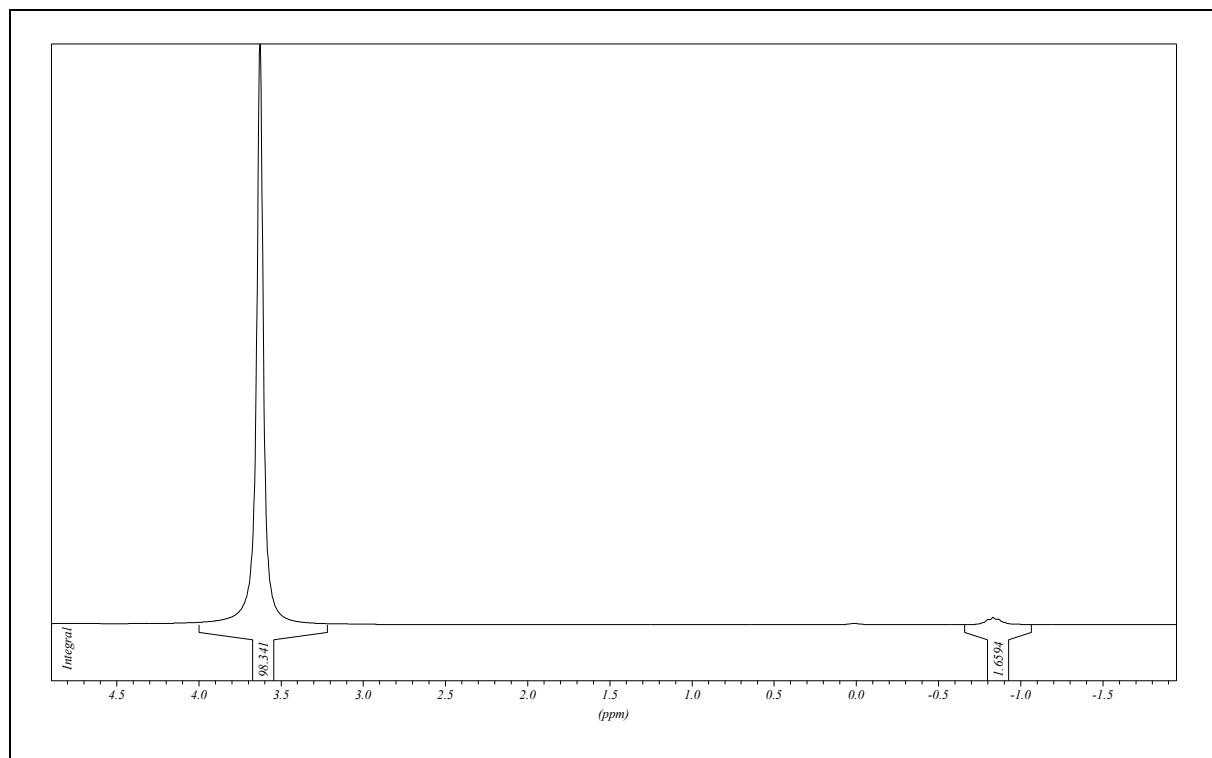
24.89 g (0.093 mol, 67.04 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes.

Analytik: **$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 17. Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Dept	Zuordnung
160.3	s	-	-	-CO

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 18: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg)

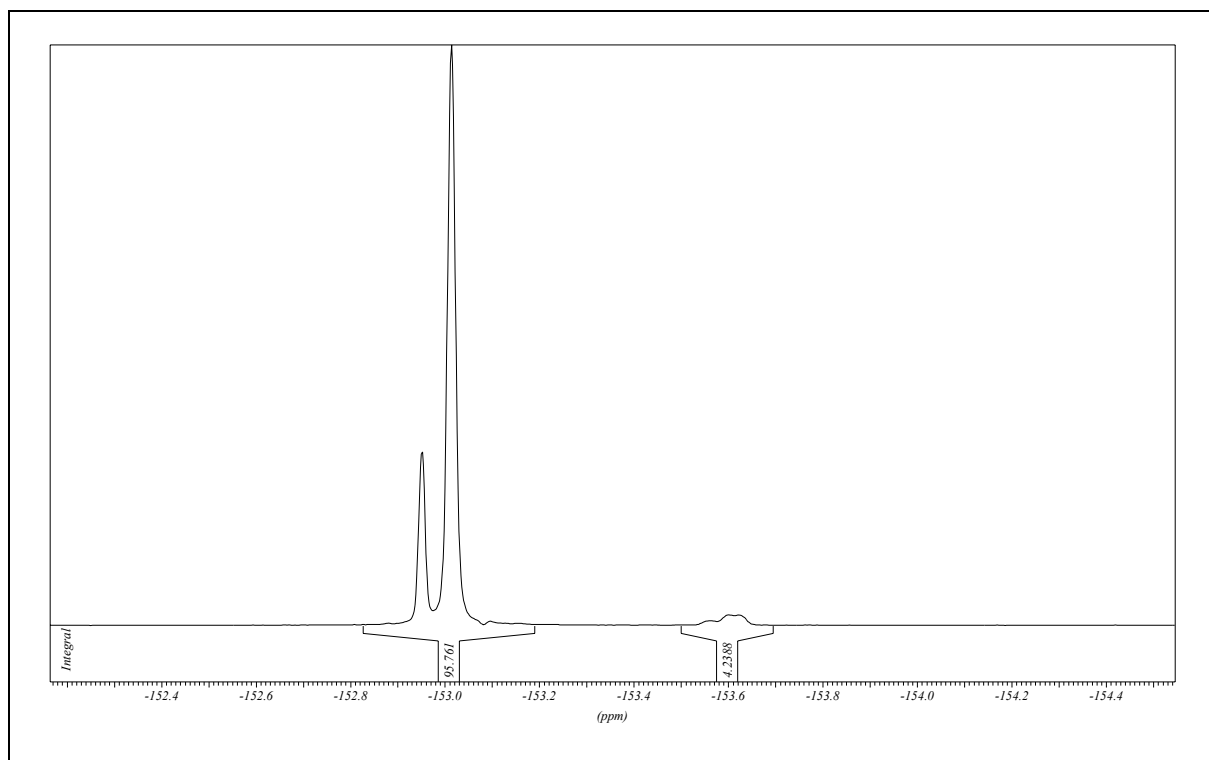
$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
3.6	t	3.6	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 98 %
-0.8	q(5)	4.1	$[\text{BF}_4]^-$ , 2 %

Abbildung 43.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ .



**$^{19}\text{F}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 19: Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{FB}}$ / Hz	Zuordnung
-153.0	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$
-153.0	s	-	$[\text{}^{11}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 97 %
-153.6	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_4]^-$
-153.6	q	4.1	$[\text{}^{11}\text{BF}_4]^-$ , 3 %

**Abbildung 44.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ .**Bewertung der NMR-Spektren:

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann man neben dem Hauptpeak bei 3.6 ppm ( $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) noch einen kleinen zusätzlichen Peak geringer Intensität bei  $-0.8$  ppm erkennen, welcher dem  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Die Integration des Peaks zeigt, dass der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions bei ca. 2 % liegt (vs. 98 % von  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum macht der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions lediglich 3 % (vs. 97 % von  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) aus.

## 9.7 Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Reaktionsgleichung:

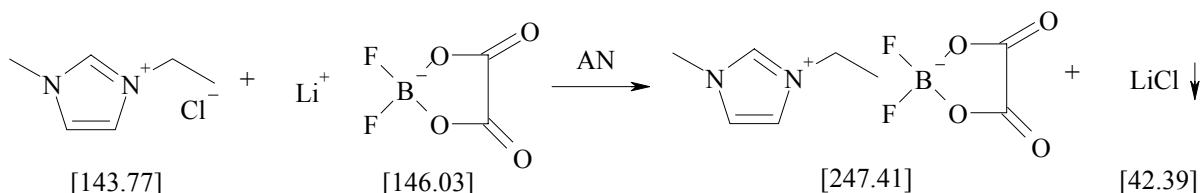


Abbildung 45. Syntheseweg zur Darstellung von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] - (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

Durchführung:

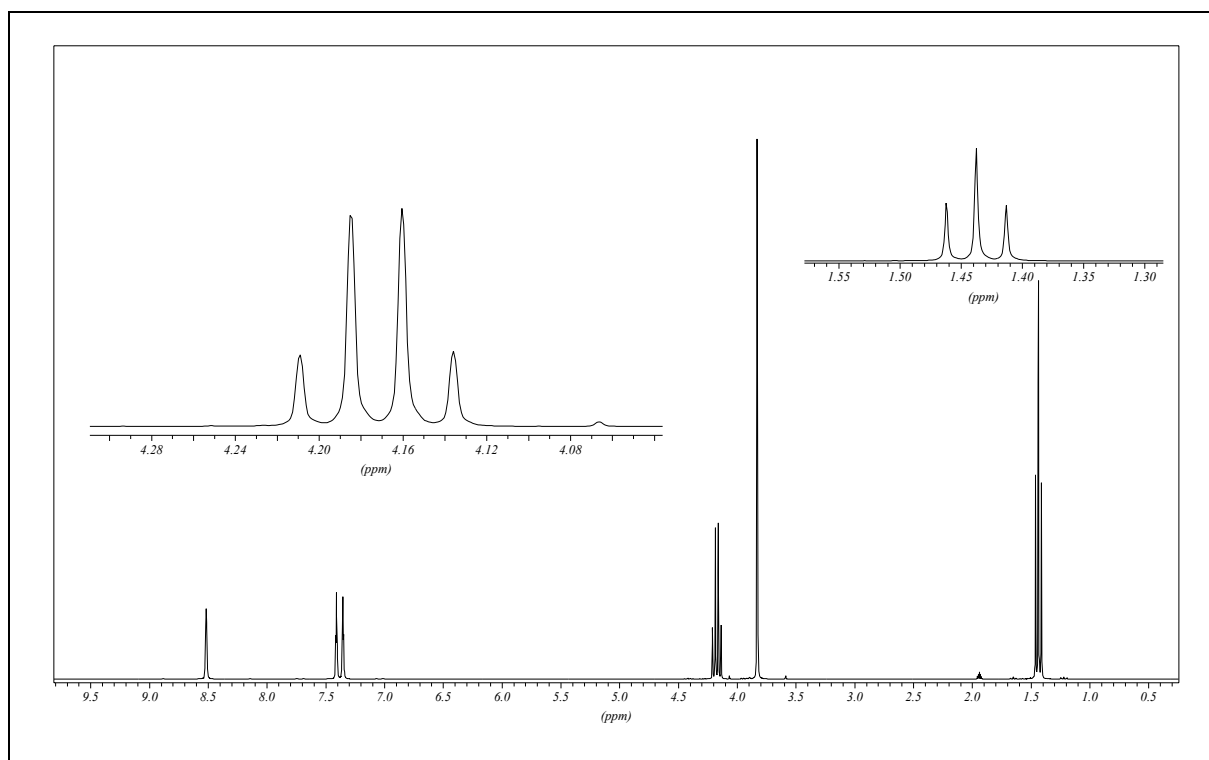
Eine äquimolare Mischung aus Li[BF<sub>2</sub>Ox] und [EMIM]Cl in AN wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die erhaltene Suspension durch einen PTFE Membranfilter (0.2 µm) gefiltert, um sich ausbildendes LiCl zu entfernen. Danach wird AN bei 60 °C entfernt und die erhaltene farblose ionische Flüssigkeit 15 h lang im Ölpumpenvakuum getrocknet. Um weitere LiCl Verunreinigungen entfernen zu können, wird die ionische Flüssigkeit nochmals in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, und über Nacht refluxiert. Danach lässt man erneut gebildetes LiCl über Nacht im Gefrierschrank absetzen. Am nächsten Tag wird das LiCl erneut über einen PTFE Membranfilter (0.2 µm) gefiltert. Nachdem das CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> im ÖV abgezogen wurde, wurde die erhaltene ionische Flüssigkeit 15 h lang bei 90 °C getrocknet. Man erhält eine bei Raumtemperatur farblose Flüssigkeit.

Ausbeute:

85.4% einer glasklaren, ionischen Flüssigkeit (Schmp. 18 °C).

Analytik: **$^1\text{H}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 20. Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
8.52	s	-	1	C2-H
7.41	t	1.8	1	C4-H
7.35	t	1.7	1	C5-H
4.17	q	7.3	2	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
3.83	s	-	3	CH <sub>3</sub>
1.44	t	7.3	3	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

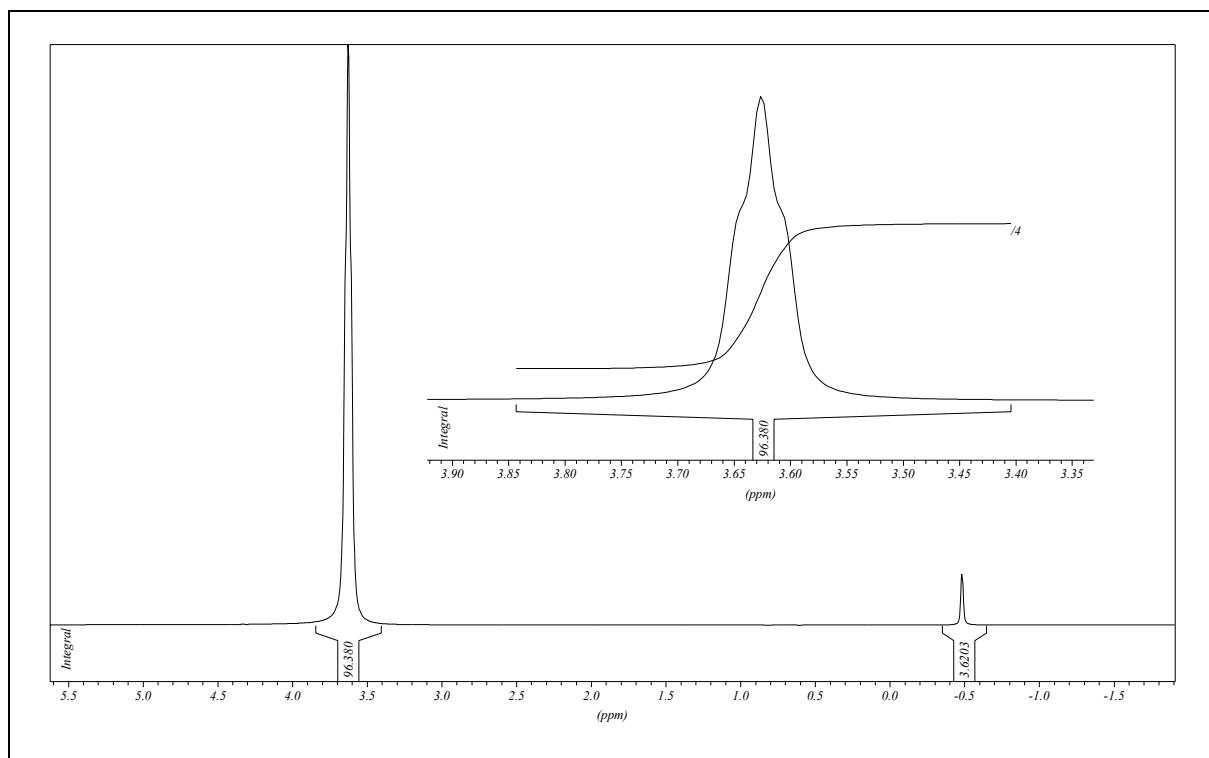
**Abbildung 46.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox].**

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 21: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Dept	Zuordnung
159.7	s	-	0	CO
135.5	s	-	dept +	CH
123.3	s	-	dept +	CH
121.9	s	-	dept +	CH
44.5	s	-	dept -	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
35.4	s	-	dept +	CH <sub>3</sub>
14.2	s	-	dept +	CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 22: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
3.6	t	2.4	[BF <sub>2</sub> Ox] <sup>-</sup> , 96 %
-0.5	s	-	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , 4 %

Abbildung 47.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ . $^{19}\text{F}$ -NMR:100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 23: Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{FB}}$ / Hz	Zuordnung
-149.7	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_4]^-$
-149.8	s	-	$[\text{}^{11}\text{BF}_4]^-$ , 9 %
-152.1	s	-	$[\text{}^{10}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$
-152.2	m	2.2	$[\text{}^{11}\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 91 %

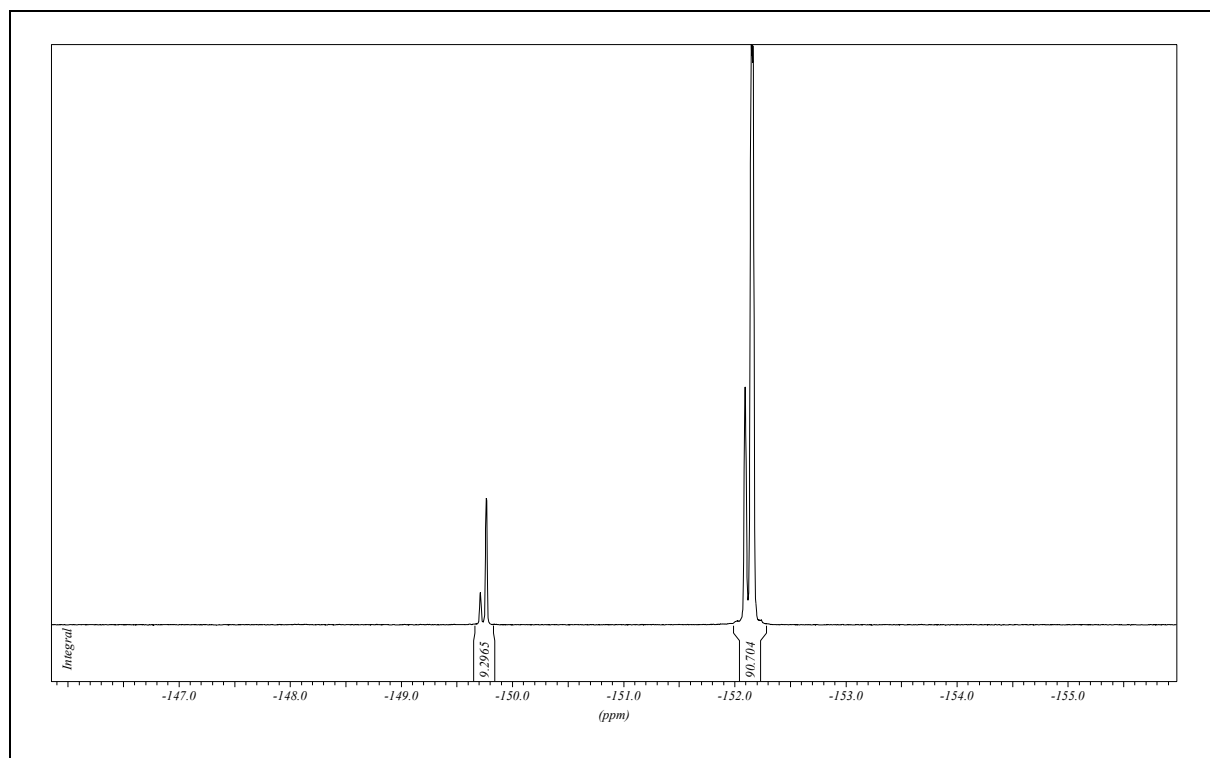


Abbildung 48.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .

#### Bewertung der NMR-Spektren:

Sowohl das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, als auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigen keine Verunreinigungen.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann man neben dem Hauptpeak bei 3.6 ppm ( $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) noch einen kleinen zusätzlichen Peak geringer Intensität bei  $-0.8$  ppm erkennen, welcher erneut dem  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Die Integration des Peaks zeigt, dass der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions bei ca. 4 % liegt (vs. 96 % von  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum macht der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions 9 % (vs. 91 % von  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) aus.

## 9.8 Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2 oxalato(2-)-O,O']borat (1-), [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Reaktionsgleichung:

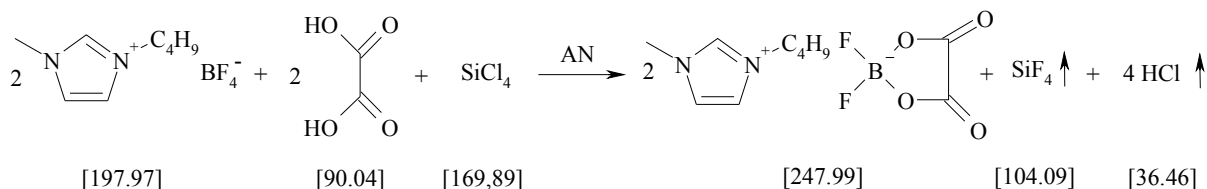


Abbildung 49. Syntheseweg zur Darstellung von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] - (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

Durchführung:

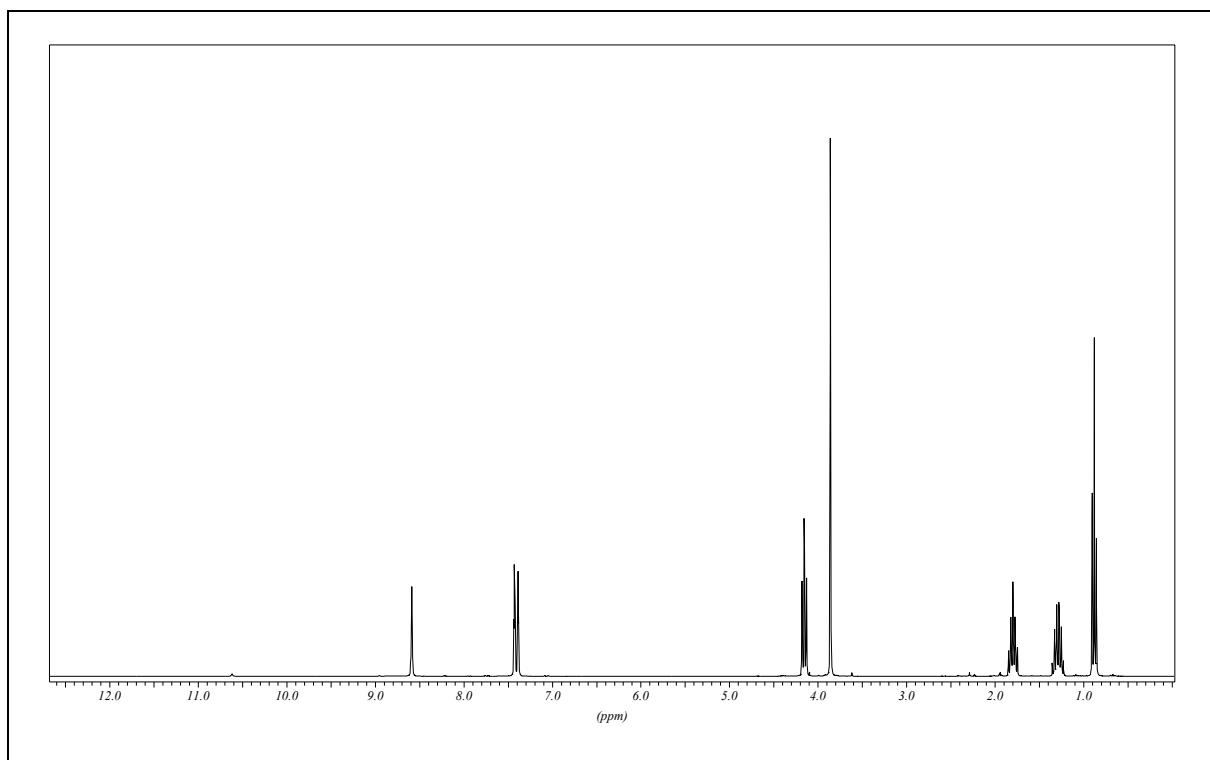
Die Synthese wird gemäß dem Syntheseverfahren aus (7.2.1.2) durchgeführt.<sup>[6]</sup> Als Edukte werden hierbei 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborate, [BMIM][BF<sub>4</sub>], (23.63 g, 0.104 mol), SiCl<sub>4</sub> (6.0 mL, 0.052 mol), und wasserfreie Oxalsäure (9.41 g, 0.105 mol) eingesetzt. Als Produkt erhält man 26.12 g [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox].

Ausbeute:

23.46 g (0.105 mol, 90.1%) einer glasklaren, ionischen Flüssigkeit.

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>**Tabelle 24. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
10.61	s	-	-	Verunreinigung
8.59	s	-	1	C2-H
7.43	t	1.8	1	C4-H
7.39	t	1.8	1	C5-H
4.15	q	7.3	2	CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
3.86	s	-	3	CH <sub>3</sub>
2.23 – 2.42	-	-	-	Verunreinigung
1.80	q(5)	7.5	2	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
1.29	s(6)	7.5	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
0.88	t	7.3	3	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>

**Abbildung 50. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox].**



**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 25: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Dept	Zuordnung
159.8	s	-	0	CO
135.8	s	-	dept +	CH
123.3	s	-	dept +	CH
121.9	s	-	dept +	CH
48.9	s	-	dept -	CH <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
35.5	s	-	dept +	CH <sub>3</sub>
31.2	s	-	dept -	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
18.6	s	-	dept -	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
12.4	s	-	dept +	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>

 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 26: Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Direktsynthese-SiCl<sub>4</sub>-Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{BF}}$ / Hz	Zuordnung
3.6	t	2.3	[BF <sub>2</sub> Ox] <sup>-</sup> , 98.5 %
-0.4	s	-	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , 1.5 %

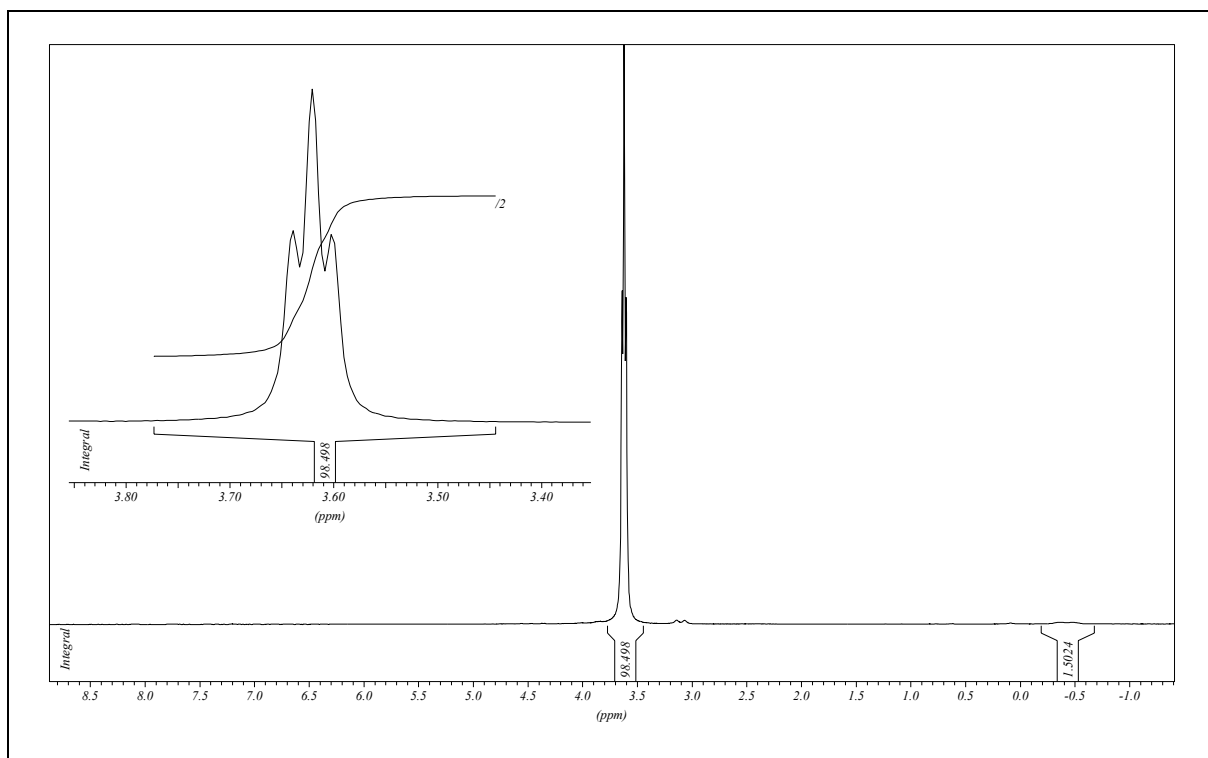


Abbildung 51.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .

### $^{19}\text{F}$ -NMR:

100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$

Tabelle 27: Auswertung des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ , (Direktsynthese- $\text{SiCl}_4$ -Weg).

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$^1J_{\text{FB}}$ / Hz	Zuordnung
-152.3	s	-	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$
-152.4	q	2.4	$[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ , 100 %

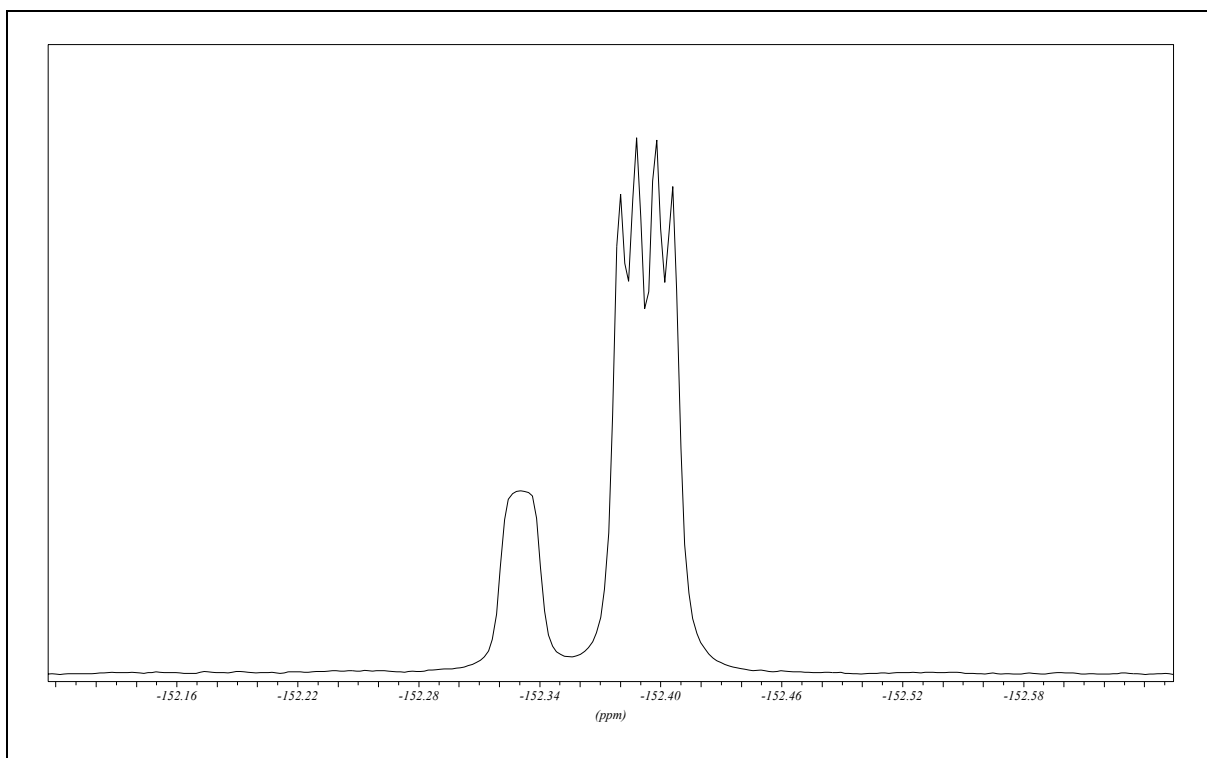


Abbildung 52.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .

#### Bewertung der NMR-Spektren:

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt nur sehr geringe Verunreinigungsspuren bei 10.61 ppm und zwischen 2.23 – 2.41 ppm, deren Integral-Anteil in der Größenordnung der gut erkennbaren  $^{13}\text{C}$ -Satelliten liegt ( $\sim 0.5\%$ ), was letztendlich auf eine große Gesamtreinheit des Salzes hinweist. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt keine Verunreinigungen.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kann man neben dem Hauptpeak bei 3.6 ppm ( $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) noch einen kleinen zusätzlichen Peak geringer Intensität bei  $-0.4$  ppm erkennen, welcher erneut dem  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion zugeordnet werden kann. Die Integration des Peaks zeigt, dass der prozentuale Anteil des  $[\text{BF}_4]^-$ -Anions bei ca. 1.5 % liegt (vs. 98.5 % von  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ). Es ist aber darauf hinzuweisen, dass auf eine stöchiometrisch exakte Zugabe von  $\text{SiCl}_4$  zu achten ist, da bei einem Überschuss von  $\text{SiCl}_4$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR Spektrum bei 3.1 ppm zwei zusätzliche Verunreinigungspeaks entstehen. Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum sind neben den Hauptpeaks bei  $-152.3$  ppm/ $-152.4$  ppm ( $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$ ) keine weiteren Peaks mehr erkennbar.

## 9.9 Bewertung der Synthesen

Es hat sich gezeigt, dass der Schmelzpunkt von 33 °C für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] gegenüber dem recht hohen Schmelzpunkt des Standardelektrolyten [TEA][BF<sub>4</sub>], der bei 382 °C liegt,<sup>[10]</sup> um ca. 350 °C gesenkt werden konnte. Die Ursache hierfür ist die reduzierte lokale Symmetrie im Borat Anion, wodurch die Kristallstruktur erheblich beeinträchtigt wird. Aufgrund seines Schmelzpunktes von 33 °C zählt [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] gemäß Definition [11] zu den ionischen Flüssigkeiten. Um den Schmelzpunkt weiter zu reduzieren wurde das Difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat-Anion mit gering symmetrischen Kationen wie dem 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation bzw. dem 1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation kombiniert (siehe 9.7 bis 9.8).

Der Schmelzpunkt von 18 °C von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] konnte aufgrund der Kombination des [BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup> Anions mit dem gering symmetrischen 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation gegenüber dem Schmelzpunkt von 33 °C von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] weiter gesenkt werden, wenn auch nur schwach. Der Schmelzpunkt von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] liegt in etwa in dem Bereich des Schmelzpunktes von [EMIM][BF<sub>4</sub>] mit 14 °C.<sup>[12]</sup> Die Schmelzpunkte wurden per DSC-Messungen bestimmt (siehe Kapitel 10). [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] zeigt wie [BMIM][BF<sub>4</sub>] keine Kristallisation.<sup>[12]</sup> Es konnte aber ein Glasübergangspunkt von -62 °C beobachtet werden. In Kapitel 10 wird dieses Phänomen genauer untersucht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine neue Klasse von ionischen Flüssigkeiten basierend auf der lokal reduzierten Symmetrie des Difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borat Anions entwickelt werden konnte. Ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit sollen im Rahmen des von der deutschen Forschungsgesellschaft finanzierten Programms - SPP 1191: Ionic Liquids, GO 1001/5-1 – weitere „gering symmetrische“ Borate mit unterschiedlichen Liganden neu entwickelt werden.

Auch die modifizierte Synthese von [TEA][BF<sub>x</sub>(TFAc)<sub>4-x</sub>] (vgl. 9.2, 9.3) lässt darauf schließen, dass sich Difluorobis[2,2,2-trifluoroacetato(2-)-κO]borate (1-) mit unterschiedlichen Ammonium Kationen in die Klasse der ionischen Flüssigkeiten einreihen werden. Dies wird aber stark von der auftretenden Produktverteilung abhängig sein, da z.B. [TEA][B(Tfac)<sub>4</sub>] kristallin auftritt.<sup>[13]</sup> Auch diese Frage wird innerhalb des Ionic Liquid Programms - SPP 1191: Ionic Liquids, GO 1001/5-1 – geklärt werden.

## 9.10 Literatur

- [1] T. Herzig, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2004).
- [2] S. Brownstein, G. Latremouille, *Can. J. Chem.*, 56 (1978), 2762.
- [3] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, 105 (2000), 221.
- [4] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, , H. Sugimoto, M. Koide, European Patent A2 1195834 (2002).
- [5] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [6] S. Tsujioka, H. Takase, M. Takahashi, Y. Isono, European Patent A2 1308449 (2003).
- [7] S. Tsuijoka, T. Morinaka, Japanese Patent A2 2006032809 (2006).
- [8] Mündliche Mitteilung von Herrn Dr. T. Burgemeister (NMR-Abteilung Universität Regensburg)
- [9] K. S. Groß, Dissertation, Universität Regensburg (1993).
- [10] K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001), A267.
- [11] P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit*, 37 (2003), 52.
- [12] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, *J. Fluorine Chem.*, 120 (2003), 135.
- [13] J. Arai, I. Higashiibaraki-gun, H. Katayama, M. Kobayashi, I. Hitachiota-shi, H. Yamaguchi, S. Souka-shi, H. Takahashi, S. Souka-shi, M. Kato, S. Souka-shi European Patent A2 1197494 (2002).

## 10 Physikalisch-chemische, elektrochemische Messungen mit den Difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']boraten(1-)

### 10.1 Physikalisch-chemische Daten der gering symmetrischen Borate

#### 10.1.1 Tetraethylammoniumdifluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox])

##### 10.1.1.1 Differential Scanning Calorimetry- (DSC-), Viskositätsmessungen

Die gemessene Viskosität beträgt für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] 82 mPa s bei 40 °C. DSC- und TGA-Messungen von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] haben gezeigt, dass der Schmelzpunkt von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] bei 33 °C liegt, und das Salz bis zu der Zersetzungstemperatur [*T*<sub>dec</sub>] von 287 °C stabil ist.

Vergleichswerte mit den ebenfalls neu entwickelten [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] finden sich in der Übersichtstabelle 35 in Kapitel 10.2.1.

##### 10.1.1.2 Leitfähigkeitsmessungen in AN

###### Durchführung der Messungen:

Für die zur Verfügung stehenden sechs Messzellen wurden jeweils Lösungen verschiedener Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] => 3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen, um die Konzentrationsabhängigkeit des neu hergestellten Elektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen überprüfen zu können.

###### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 28 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 29 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 53 dargestellt.

Tabelle 28. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	55.26	41.83	29.15	17.83
3.0	56.62	43.76	31.41	20.07
2.4	56.43	34.30	32.54	21.53
1.8	53.03	42.63	32.35	22.51
1.2	44.78	36.64	28.49	20.57
0.6	30.98	25.74	20.46	15.23

Tabelle 29. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$56.98 \pm 0.030$	$44.43 \pm 0.15$	$32.73 \pm 0.13$	$22.29 \pm 0.13$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.811 \pm 0.023$	$2.555 \pm 0.024$	$2.247 \pm 0.032$	$1.889 \pm 0.045$
$a$	$0.7157 \pm 0.0516$	$0.7340 \pm 0.0520$	$0.7592 \pm 0.0645$	$0.8081 \pm 0.0942$
$b$	$-0.0141 \pm 0.0079$	$-0.0120 \pm 0.0081$	$-0.0096 \pm 0.0103$	$-0.0046 \pm 0.0156$

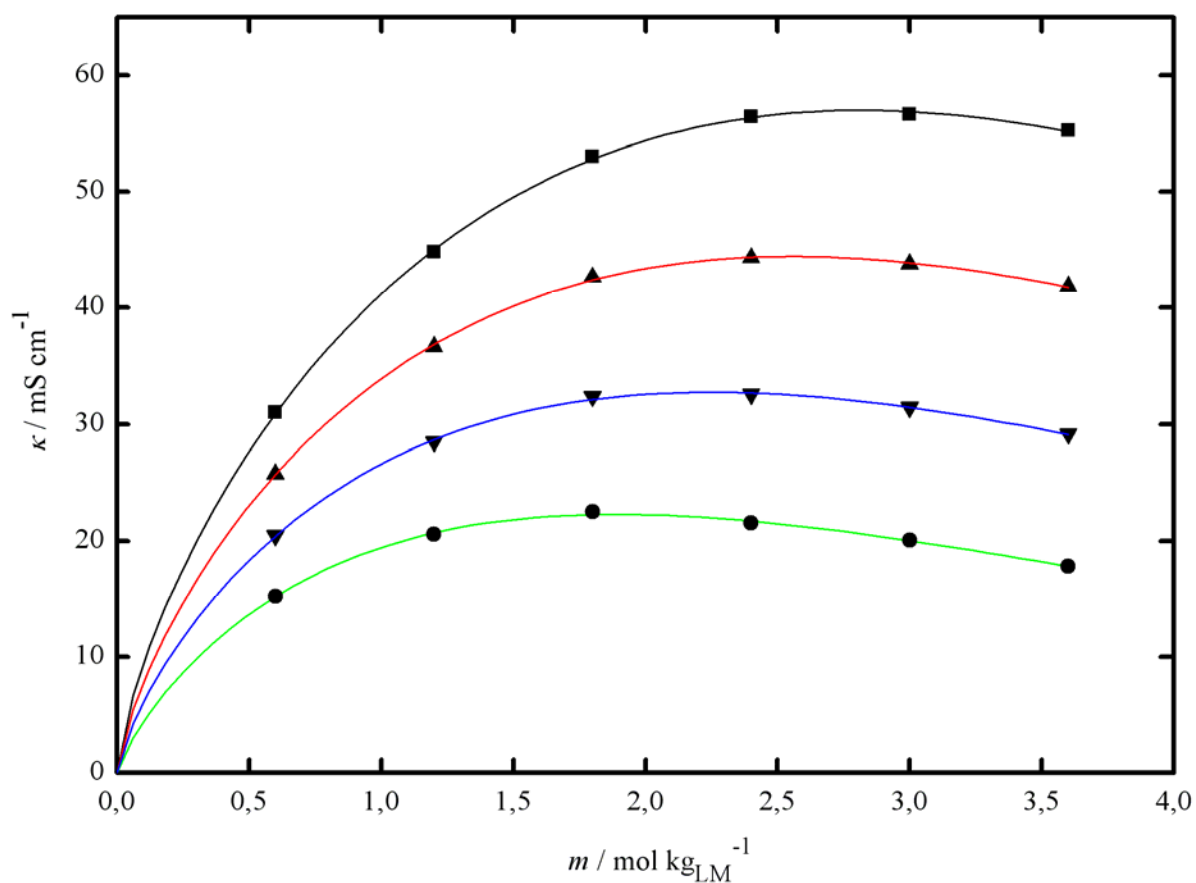


Abbildung 53. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ : ■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.



### 10.1.1.3 CV – Messungen

Die elektrochemische Stabilität von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] wurde mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie (CV) bestimmt. Dabei wurde im Stickstoff-Handschuhkasten 0.1 m [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] in einer 1.0 m [TEA][BF<sub>4</sub>] – Inertsalz-Lösung in AN gelöst, und danach die Elektrolytlösung in eine luftdichte Messzelle überführt.

**Die verwendete Messanordnung ist im Folgenden kurz aufgelistet:**

**Messanordnung:** Drei-Elektroden-Anordnung

**Arbeitselektrode:** Glassy Carbon-Elektrode (GC) der Firma *Metrohm, Filderstadt*

**Gegenelektrode:** Platinblech-Elektrode

**Referenzelektrode:** Ag/Ag<sup>+</sup>-Referenzelektrode mit einer Kryptandenlösung (*Merck, Kryptofix<sup>®</sup> 22 zur Synthese*)

Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 5 mV s<sup>-1</sup>. Das Startpotential war das Ruhepotential der Zelle und lag bei +0.06 V, die Umkehrpotentiale bei -2.2 V und +3.0 V. Es wurde zunächst in anodischer Richtung gemessen, insgesamt drei Zyklen. Da diese komplett übereinstimmen, ist in Abbildung 54 nur ein Scan dargestellt. Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei +2.7 V, die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca. -2.1 V. [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] zeigt somit ein elektrochemisches Spannungsfenster von 4.8 V. Das CV zeigt keinerlei Nebenreaktionen. [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] ist also elektrochemisch rein. Ein zusammenfassender Überblick der CV-Messergebnisse von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] im Vergleich zu [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] findet sich in der Übersichtstabelle 34.

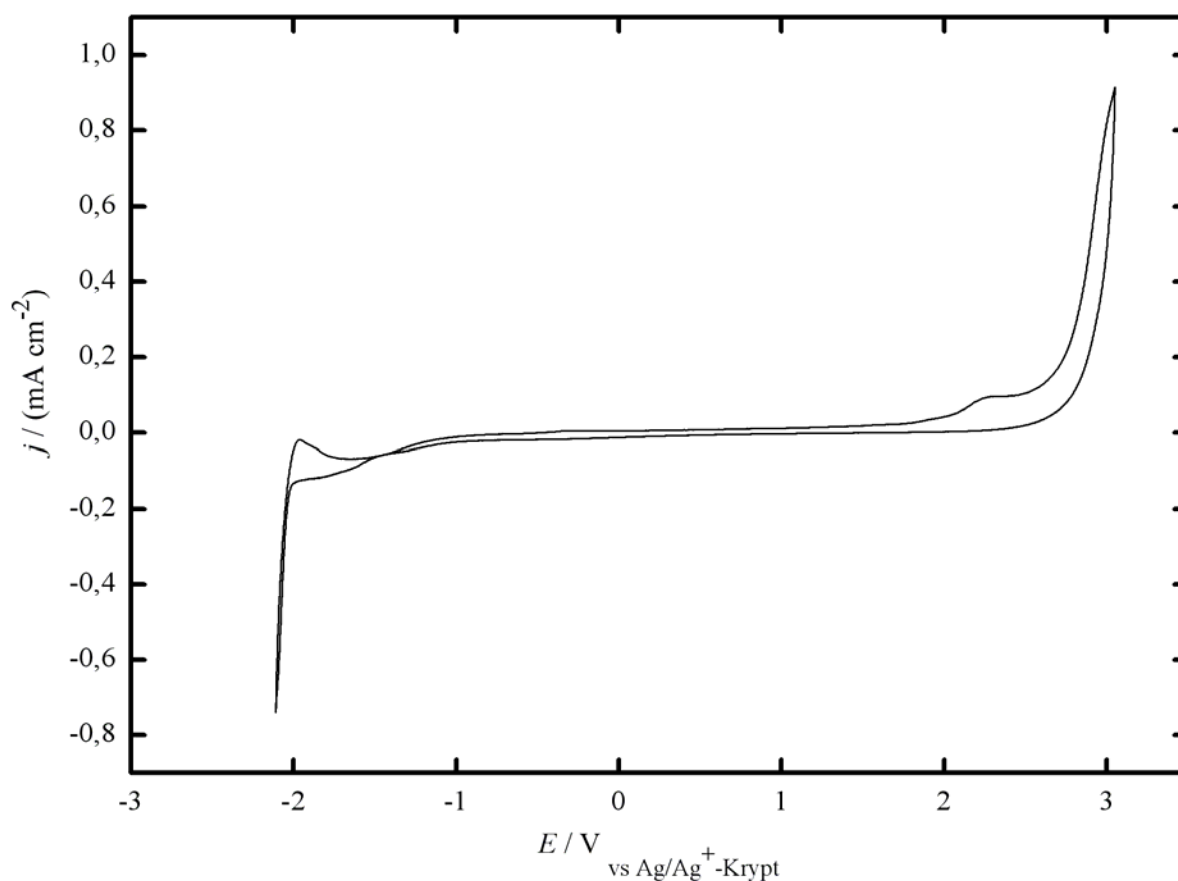


Abbildung 54. CV von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] an GC, 3. Zyklus. CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 0.1 m in 1.0 m [TEA][BF<sub>4</sub>]/AN;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 10.1.2 1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

#### 10.1.2.1 Differential Scanning Calorimetry- (DSC-), Viskositätsmessungen

Die gemessene Viskosität beträgt für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] 75 mPa s bei 25 °C. DSC-und TGA-Messungen von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] haben gezeigt, dass der Schmelzpunkt von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei 18 °C liegt, und das Salz bis zu der Zersetzungstemperatur von 289 °C stabil ist.

#### 10.1.2.2 Leitfähigkeitsmessungen in AN

##### Durchführung der Messungen:

Für die zur Verfügung stehenden sechs Messzellen wurden jeweils Lösungen verschiedener Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] => 3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen, um die Konzentrationsabhängigkeit des neu hergestellten Elektrolyten bei unterschiedlichen Temperaturen, insbesondere auch bei tiefen Temperaturen überprüfen zu können.

##### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 30 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 31 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 55 dargestellt.

Tabelle 30. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	59.63	45.30	31.71	19.51
3.0	59.31	45.10	33.34	21.57
2.4	56.38	44.70	33.27	22.48
1.8	50.80	41.00	31.28	21.92
1.2	42.01	33.45	26.07	18.87
0.6	29.05	22.56	17.25	12.31

Tabelle 31. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\max} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$59.77 \pm 0.03$	$46.15 \pm 0.12$	$33.57 \pm 0.06$	$22.56 \pm 0.03$
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3.395 \pm 0.011$	$3.044 \pm 0.034$	$2.688 \pm 0.012$	$2.288 \pm 0.008$
<i>a</i>	$0.5483 \pm 0.0078$	$0.6457 \pm 0.0496$	$0.7733 \pm 0.0307$	$0.9109 \pm 0.0219$
<i>b</i>	$-0.0285 \pm 0.0012$	$-0.0314 \pm 0.0075$	$-0.0247 \pm 0.0047$	$-0.0204 \pm 0.0034$

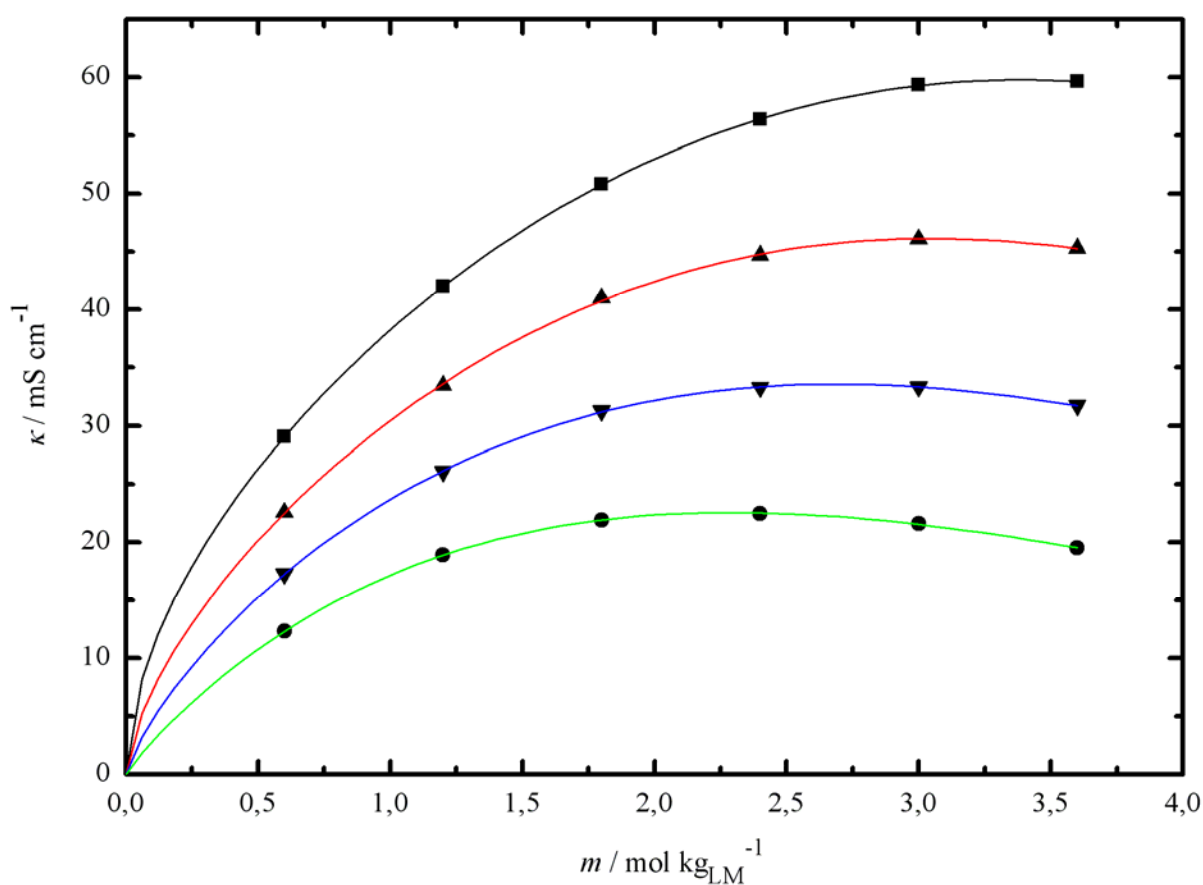


Abbildung 55. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 10.1.2.3 CV – Messungen

Die elektrochemische Stabilität des neu hergestellten Salzes, [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], wurde ebenfalls zykelvoltammetrisch bestimmt. Es wurde dieselbe Messanordnung verwendet wie bei der Stabilitätsbestimmung von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox].

Die Vorschubgeschwindigkeit betrug 5 mV s<sup>-1</sup>. Das Startpotential war das Ruhepotential der Zelle und lag bei +0.18 V, die Umkehrpotentiale bei -2.2 V und +3.0 V. Es wurde zunächst in anodischer Richtung gemessen, insgesamt drei Zyklen. Da diese komplett übereinstimmen, ist in Abbildung 56 nur ein Scan dargestellt. Aus der Messung erhält man ein elektrochemisches Spannungsfenster von 4.0 V (kathodisches Limit: -1.5 V; anodisches Limit: +2.5 V). Das CV zeigt neben der Reduktion des Kations ([EMIM]<sup>+</sup>), und der Oxidation des Anions ([BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup>) einen kleinen Oxidationspeak bei 2.1 V, der in den oxidativen Zersetzungspeak des Anions übergeht, und eine Nebenreaktion bei +1.1 V. Diese resultiert aus der Oxidation von Cl<sup>-</sup>. Aufgrund der Metathesereaktion (siehe Kapitel 9.7) ist es sehr schwierig Cl<sup>-</sup> vollständig aus dem Produkt zu entfernen, zumal Cl<sup>-</sup>-Spuren stets in der ionischen Flüssigkeit gelöst bleiben. Der Reduktionspeak bei -2.2 V stammt von der Reduktion des Tetraethylammonium-Kations des Leitsalzes, [TEA][BF<sub>4</sub>].

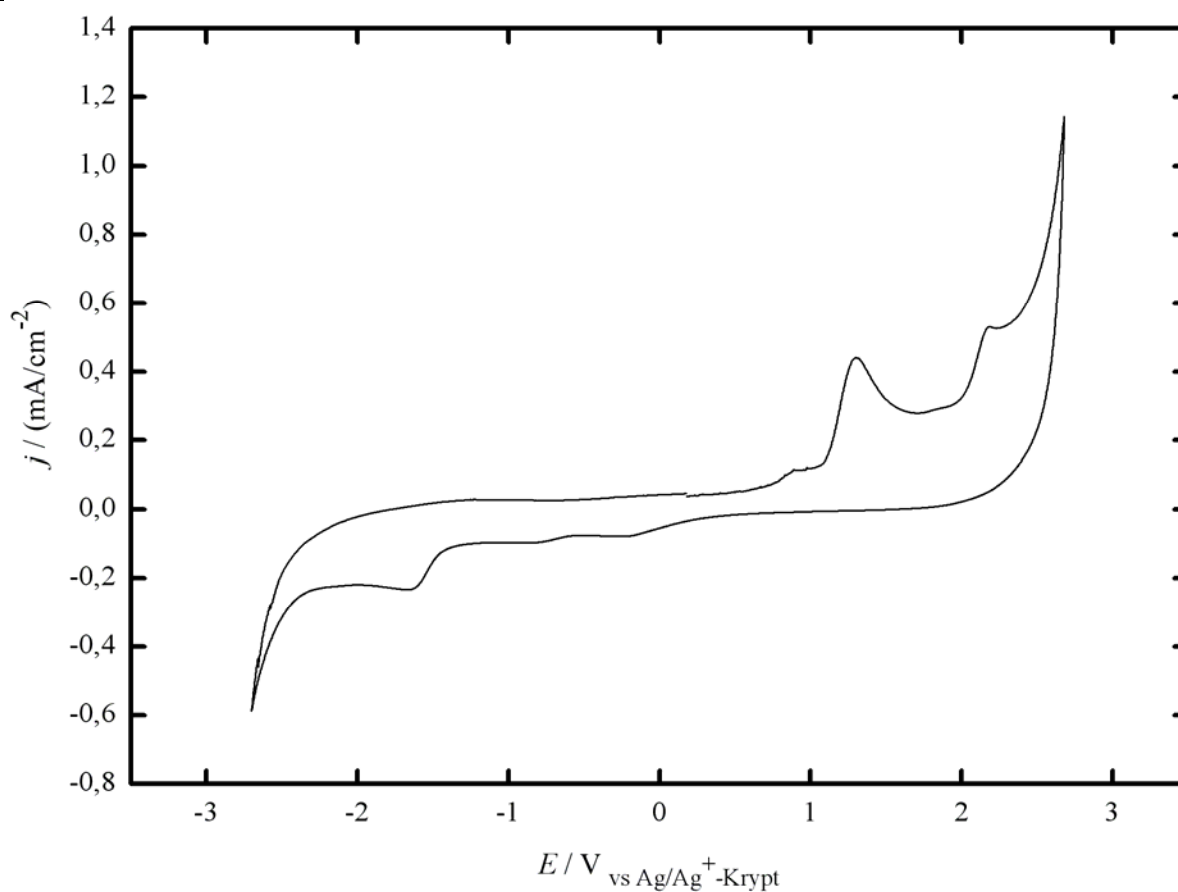


Abbildung 56. CV von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] an GC, 3. Zyklus. CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 0,1 m in 1,0 m [TEA][BF<sub>4</sub>]/AN;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 10.1.3 1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-), [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

#### 10.1.3.1 Differential Scanning Calorimetry- (DSC-), Viskositätsmessungen

Die gemessene Viskosität beträgt für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] 120 mPa s bei 25 °C. DSC- und TGA-Messungen von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] haben gezeigt, dass das Salz bis zu der Zersetzungstemperatur [*T*<sub>dec</sub>] von 265 °C stabil ist.

Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden. Dies kann auf das im Vergleich zum 1-ethyl-3-methylimidazolium- (im Falle von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]) größere 1-butyl-3-methylimidazolium- Kation zurückgeführt werden, welches eine Kristallisation aufgrund sterischer Hindernisse zwischen Kation und Anion erschwert. Dieses Phänomen ist bereits in der Literatur im Falle des [BMIM][BF<sub>4</sub>] bekannt.<sup>[2]</sup> Der Glasübergangspunkt von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] lag bei -62 °C.

#### 10.1.3.2 Leitfähigkeitsmessungen in AN

##### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 32 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen *m* mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 57 dargestellt.

Tabelle 32. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei verschiedenen Temperaturen.

<i>m</i> / mol•kg <sup>-1</sup>	$\kappa_T$ / mS•cm <sup>-1</sup> (25 °C)	$\kappa_T$ / mS•cm <sup>-1</sup> (5 °C)	$\kappa_T$ / mS•cm <sup>-1</sup> (-15 °C)	$\kappa_T$ / mS•cm <sup>-1</sup> (-35 °C)
4.0	46.7	34.3	22.9	13.1
3.2	48.9	37.4	26.4	16.5
2.4	47.2	37.2	27.5	18.4
1.6	41.8	33.7	25.7	18.0
0.8	28.4	23.4	18.4	13.5

Tabelle 33. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\max} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$48.68 \pm 0.03$	$37.72 \pm 0.20$	$27.63 \pm 0.13$	$18.65 \pm 0.08$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3.050 \pm 0.046$	$2.728 \pm 0.041$	$2.421 \pm 0.038$	$2.114 \pm 0.031$
<i>a</i>	$0.8342 \pm 0.1072$	$0.8014 \pm 0.1043$	$0.7510 \pm 0.0980$	$0.6653 \pm 0.0910$
<i>b</i>	$-0.0073 \pm 0.0122$	$-0.0157 \pm 0.0121$	$-0.0287 \pm 0.0116$	$-0.0506 \pm 0.0112$

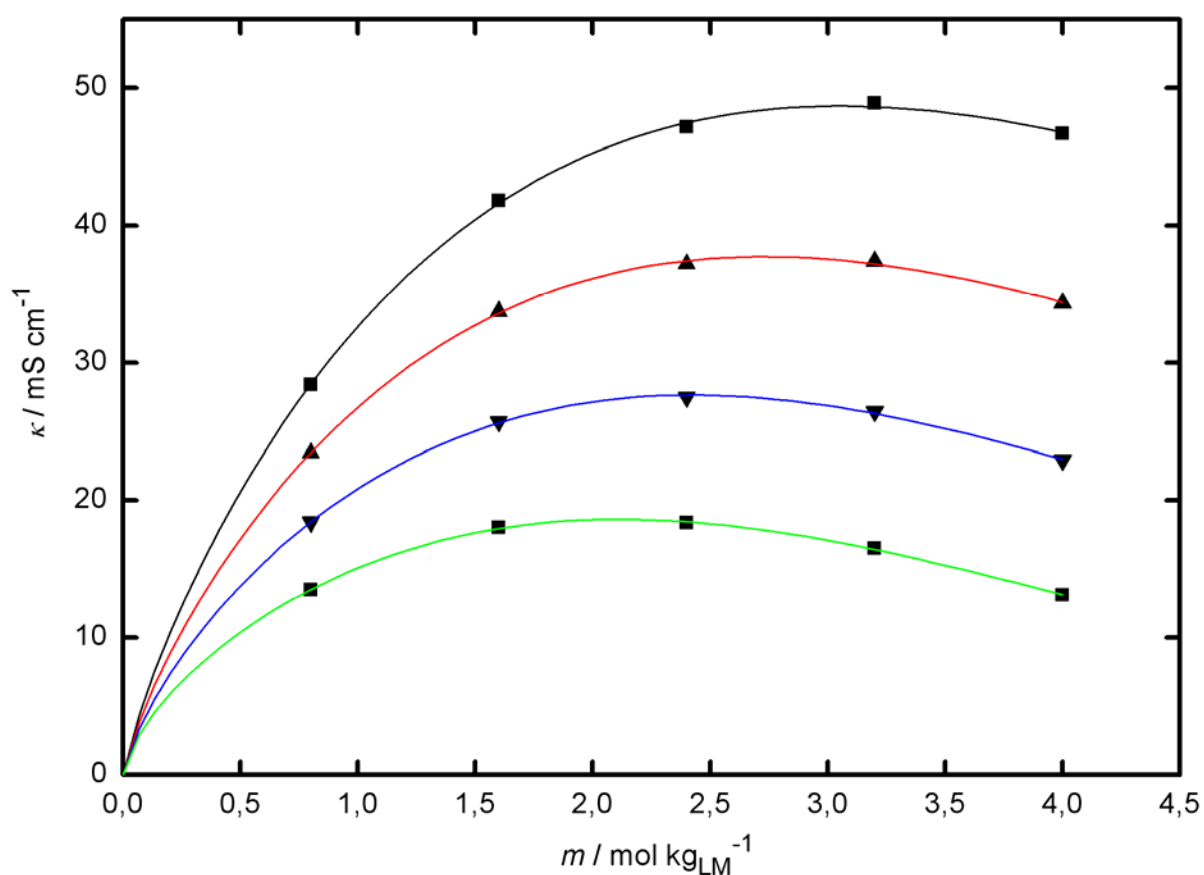


Abbildung 57. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] in AN,  $\kappa = f(m)$ : ■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.



### 10.1.3.3 CV – Messungen

Die elektrochemische Stabilität des neu hergestellten Salzes, [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], wurde ebenfalls zykelvoltammetrisch bestimmt. Es wurde dieselbe Messanordnung verwendet wie bei der Stabilitätsbestimmung von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox].

Als Vorschubgeschwindigkeit wurde ebenfalls 5 mV s<sup>-1</sup> gewählt. Das Startpotential war das Ruhepotential der Zelle und lag bei +0.36 V, die Umkehrpotentiale bei -1.8 V und +2.8 V. Es wurde zunächst in anodischer Richtung gemessen, insgesamt drei Zyklen. Da diese komplett übereinstimmen, ist in Abbildung 58 nur ein Scan dargestellt. Aus der Messung erhält man ein elektrochemisches Spannungsfenster von 4.1 V (kathodisches Limit: -1.6 V; anodisches Limit: +2.5 V). Das CV zeigt neben der Reduktion des Kations ([BMIM]<sup>+</sup>), und der Oxidation des Anions ([BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup>) eine Nebenreaktion bei +1.1 V. Diese resultiert aus der Oxidation von Cl<sup>-</sup>. Das Chlorid stammt von, in [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] gelösten HCl-Spuren, welches als Nebenprodukt in der Reaktion auftritt (siehe Kapitel 9.8).

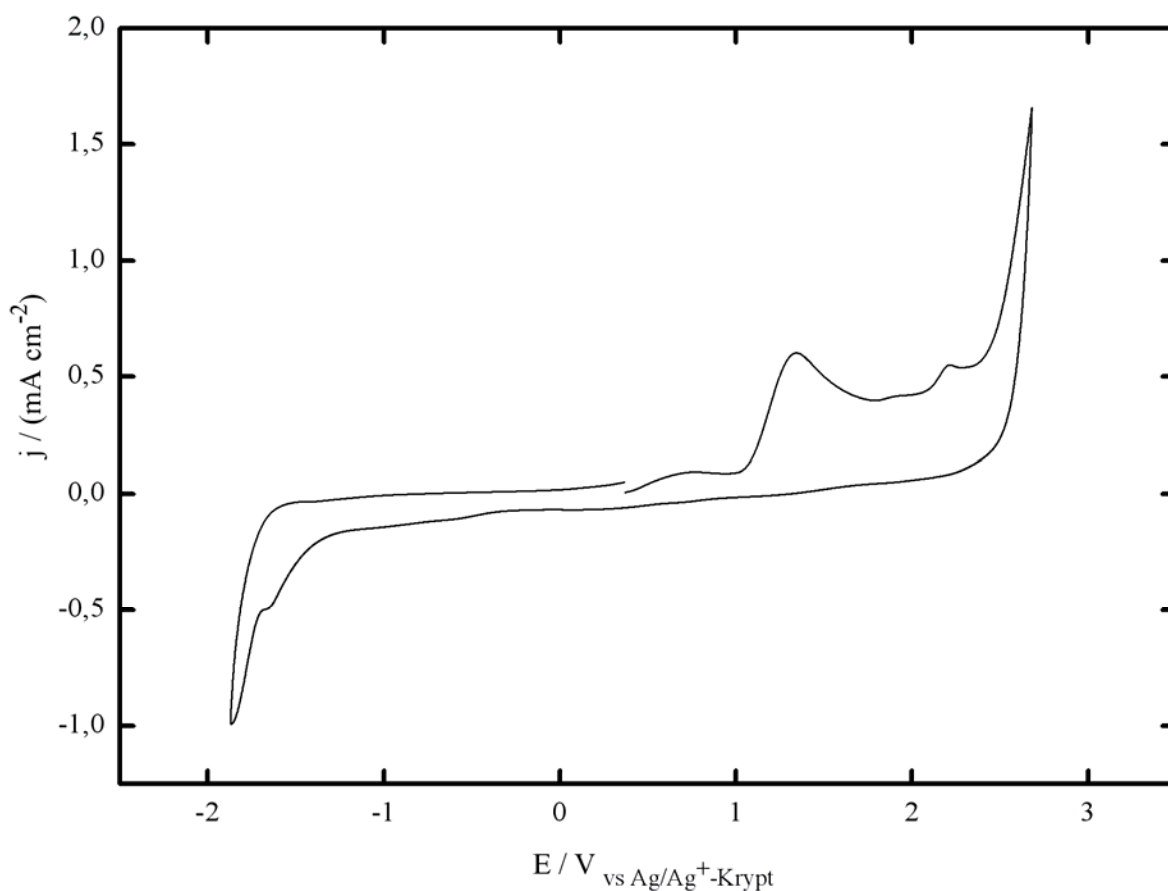


Abbildung 58. CV von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] an GC, 3. Zyklus. CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 0.1 m in 1.0 m [TEA][BF<sub>4</sub>]/AN;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

#### 10.1.4 Übersicht der CV-Messungen an [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Tabelle 34. Übersicht der CV-Messungen an [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][BF<sub>2</sub>Ox].

	AE	RP / V	Spannungsgrenzen / V
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	GC	+0.06	-2.1 / +2.7
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	GC	+0.18	-1.5 / +2.5
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	GC	+0.36	-1.6 / +2.5

Die CVs von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] und [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] zeigen Spannungsfenster von 4.8 V, 4.0 V und 4.1 V. Während im CV von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] keinerlei Verunreinigungen erkennbar sind, zeigen die CVs von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei etwa +1.1 V Nebenreaktionen die auf die Oxidation von Cl<sup>-</sup> - Spuren zurückzuführen sind. Diese resultieren zum einen aus der Darstellung von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] mittels Metathesereaktion, zum anderen aus HCl-Spuren ([BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]), welche in der ionischen Flüssigkeit gelöst bleiben (vgl. 10.1.3).

## 10.2 Übersicht der physikalisch-chemischen Daten der neu entwickelten gering symmetrischen Borate mit den bekannten (Standard-) elektrolyten

### 10.2.1 Übersicht über Differential Scanning Calorimetry- (DSC-) und Viskositätsmessungen von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Die aus DSC- und TGA-Messungen erhaltenen Schmelzpunkte, Glaspunkte und Zersetzungspunkte der neuen ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

Tabelle 35. TGA und DSC Daten für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox].

	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	33	287
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	18	289
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	- <sup>a</sup>	265

<sup>a</sup> Glasübergangspunkt: -62 °C

Die gemessenen Viskositäten für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] sind nochmals in Tabelle 36 zusammengefasst.

Tabelle 36. Viskositätsdaten für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] bei 40 °C, [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei 25 °C.

	$\eta / \text{mPa s}$
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	82 (40 °C)
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	75 (25 °C)
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	120 (25 °C)

In Tabelle 36 wird die Viskosität von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] wegen seines Schmelzpunktes von 33 °C bei 40 °C angegeben, wobei die Viskositäten von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] aufgrund derer bei Raumtemperatur flüssiger Aggregatzustände bei 25 °C angegeben werden können.

### 10.2.2 Temperaturabhängigkeit der Viskosität von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität  $\eta$  von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] wurde mittels der empirischen Vogel-Fulcher-Tamman Gleichung (Gleichung 77), untersucht.<sup>[3]</sup> Die Gleichung beinhaltet drei Fitparameter ( $\eta_0$ ,  $B$ ,  $T_0$ ). Die Parameterwerte wurden mittels nichtlinearer Kurvenanpassung der  $\eta$ - $T$  Messdaten (Tabellen 37-39) berechnet, und sind in Tabelle 40 für die drei ionischen Flüssigkeiten zusammengefasst

$$\eta = \eta_0 \exp \left( \frac{B}{T - T_0} \right) \quad (77)$$

Die dazugehörigen Auftragungen sind in den Abbildungen 59 bis 61 dargestellt.

**Tabelle 37. Viskositäts- Temperatur- ( $\eta$ - $T$ ) Messdaten für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox].**

$T / \text{K}$	$\eta / \text{mPa s}$
313,15	82,1
323,15	53,7
333,15	37,9
343,15	28,4
353,15	21,6

**Tabelle 38. Viskositäts- Temperatur- ( $\eta$ - $T$ ) Messdaten für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox].**

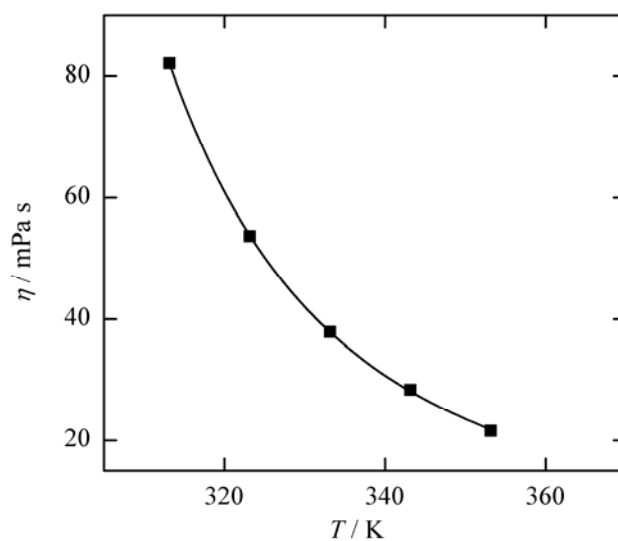
$T / \text{K}$	$\eta / \text{mPa s}$
263,15	1423,5
273,15	506
293,15	112
298,15	83,7
313,15	40,7
333,15	20,2
353,15	11,8

**Tabelle 39. Viskositäts- Temperatur- ( $\eta$ - $T$ ) Messdaten für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox].**

$T / \text{K}$	$\eta / \text{mPa s}$
263,15	2388
273,15	848
283,15	358
293,15	181
298,15	126
303,15	90
323,15	35
343,15	18

**Tabelle 40. Fitparameter (Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung) von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox].**

	$\eta_0 / \text{Pa s}$	$B / \text{K}$	$T_0 / \text{K}$
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	$0.8017 \pm 0.20$	$461.51 \pm 54$	$213.441 \pm 6$
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	$0.1483 \pm 0.02$	$720.56 \pm 18$	$184.571 \pm 1$
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	$0.041 \pm 0.01$	$1054.97 \pm 62$	$167.097 \pm 3$



**Abbildung 59. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] im Temperatur ( $T$ ) Bereich von 313.15 bis 353.15 K.**

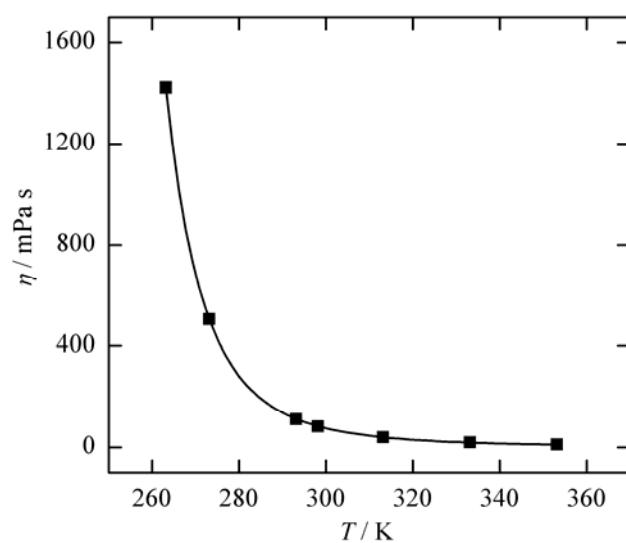


Abbildung 60. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] im Temperatur ( $T$ ) Bereich von 313.15 bis 353.15 K.

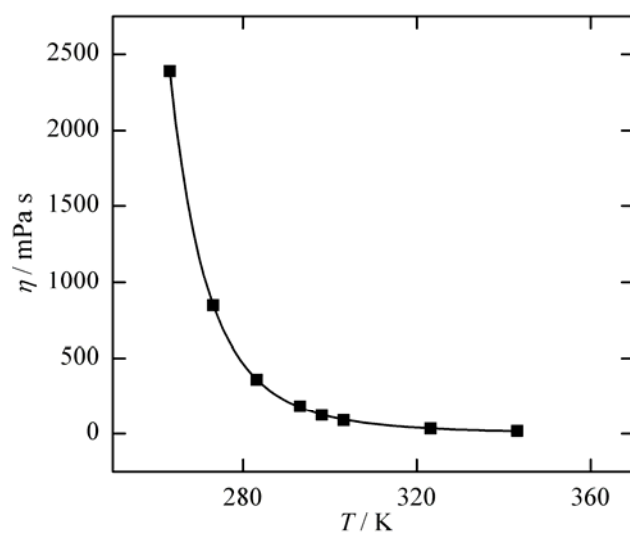


Abbildung 61. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] im Temperatur ( $T$ ) Bereich von 313.15 bis 353.15 K.

### 10.2.3 Beurteilung der DSC- und Viskositätsmessungen von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]

Wie bereits in Kapitel 9 angesprochen wurde, zeigen die neu entwickelten ionischen Flüssigkeiten niedrige Schmelzpunkte (33 °C für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], 18 °C für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]), und einen ebenfalls niedrigen Glasübergangspunkt für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei -62 °C. Verglichen mit dem hohen Schmelzpunkt von 382 °C für das hoch symmetrische [TEA][BF<sub>4</sub>]<sup>[4]</sup> zeigt dies, dass die Reduzierung der Symmetrie im Borat-Anion durch die Substitution zweier Fluor Atome durch einen Oxalat-Rest ein Senken des Schmelzpunktes von ungefähr 350° bewirkt. Für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] erhält man einen Schmelzpunkt von 18 °C, welcher etwa in dem Bereich von dem aus der Literatur bekannten Schmelzpunkt von 14 °C für [EMIM][BF<sub>4</sub>] liegt.<sup>[2]</sup>

Dies zeigt, dass die Reduzierung der Symmetrie beider Ionen, sowohl des Kations als auch des Anions keine weitere Senkung des Schmelzpunktes bewirkt.

Verglichen mit Fluor-freien Bisoxalatoboraten, [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] und [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], deren Schmelzpunkte bei 118 °C und 56 °C liegen,<sup>[5,6]</sup> zeigen die neuen Semi-Chelatoborate auf der Basis des [BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup> - Anions deutlich geringere Schmelzpunkte, was zum einen auf die geringere Anion-Symmetrie des [BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup> Anions verglichen mit dem symmetrischeren [B(Ox)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> - Anion, als auch auf das weitere Vorhandensein zweier stark elektronenziehenden Fluor-Atome zurückzuführen ist.

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Viskosität verschiedener ionischer Flüssigkeiten sehr stark durch die Molekülstruktur beeinflusst wird. Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten auf der Basis von Imidazolium-Kationen erhöht sich somit z.B. durch eine Verlängerung der Alkylkette am 1-N Stickstoff, was unter anderem für ionische Flüssigkeiten auf der Basis von 1-alkyl-3-methyl-tetrafluoroboraten beobachtet werden konnte.<sup>[2]</sup> Auch Verzweigungen innerhalb dieser Alkylkette erhöhen die Viskosität beträchtlich.<sup>[7]</sup> Dieser Effekt konnte auch bei den neuen ionischen Flüssigkeiten, [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], festgestellt werden, indem sich die Viskosität von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei 25 °C von 75 mPa s auf 120 mPa s für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] erhöht (siehe Tabelle 55).

Der Effekt der Alkylkettenlänge am 1-N Stickstoff wirkt sich auch auf die Leitfähigkeiten der reinen ionischen Flüssigkeiten aus. So konnte für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] eine spezifische Leitfähigkeit  $\kappa$ ) von 5.4 mS cm<sup>-1</sup> gemessen werden, wohingegen die spezifische Leitfähigkeit für [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei nur 2.5 mS cm<sup>-1</sup> liegt. Wie erwartet, nimmt die spezifische Leitfähigkeit mit der Zunahme der Viskosität zu.

Auch dieser Effekt ist bereits bei 1-alkyl-3methyl-tetrafluoroboraten beobachtet worden.<sup>[2]</sup> Die im Vergleich zu den entsprechenden Tetrafluoroboraten geringeren Leitfähigkeiten lassen sich aufgrund der höheren Anionengröße des  $[\text{BF}_2\text{Ox}]^-$  -Anions erklären. Die physikalisch-chemischen Daten (Schmelzpunkt, Glasübergangspunkt, Zersetzungspunkt, Viskosität und spezifische Leitfähigkeit) der neu hergestellten ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 41 zusammengefasst.

**Tabelle 41. Zusammenfassung der physikalisch-chemische Eigenschaften von  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ ,  $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$  und  $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$  im Vergleich zu aus der Literatur bekannten Tetrafluoroboraten.**

	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa s}$	$\kappa / \text{mS cm}^{-1}$
$[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	33	287	82 (40 °C)	-
$[\text{TEA}][\text{BF}_4]^{[4,8]}$	382	412	-	-
$[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	18	289	75 (25 °C)	5.4 (25 °C)
$[\text{EMIM}][\text{BF}_4]^{[8]}$	14	450	37 (25 °C)	14 (25 °C)
$[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	<sup>a</sup>	265	120 (25 °C)	2.5 (25 °C)
$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]^{[9]}$	<sup>b</sup>	361	180 (25 °C)	3.5 (25 °C)

<sup>a</sup> Glasübergangspunkt: -62 °C, <sup>b</sup> Glasübergangspunkt: -85 °C



### 10.3 Vergleich der Leitfähigkeiten in AN mit den bekannten (Standard-) elektrolyten [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]

Um das Potential der neu hergestellten Borate verminderter Symmetrie für Tieftemperaturanwendungen, z.B. als Elektrolyt in elektrochemischen Energiespeichern, wie z.B. im elektrochemischen Doppelschichtkondensator abschätzen zu können, werden im Folgenden deren elektrochemischen Eigenschaften mit denen von bereits bekannten „Standardelektrolyten“, wie z.B. [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], verglichen. Dabei soll vor allem auf Leitfähigkeits-, Löslichkeits- und Spannungsfenstermessungen eingegangen werden.

#### 10.3.1 Leitfähigkeitsmessungen in AN

Um exakte Vergleiche bezüglich der neuen Elektrolyte, [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] und [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], mit den „Standardelektrolyten“, [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>], und [EMIM][BF<sub>4</sub>] aufstellen zu können, wurden die Elektrolyte jeweils bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen vermessen. Darauf sollte vor allem geklärt werden, welche Auswirkungen die geringere Symmetrie im Difluorooxalatoborat - Anion ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox] und [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox]) im Vergleich zum Bisoxalatoborat – Anion ([TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]) bzw. zum Tetrafluoroborat - Anion ([TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>]) auf die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima  $\kappa_{\max}$  bei den dazugehörigen Molalitätskonzentrationen  $\mu$  hat.

Im Folgenden sind die spezifischen Leitfähigkeitsmesswerte, Casteel-Amis Fitparameter bzw. die Auftragungen von  $\kappa$  gegen  $\mu$  für [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>] aufgelistet.

### 10.3.2 Leitfähigkeitsmessungen für [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>]

#### Durchführung der Messungen:

Für die zur Verfügung stehenden sechs Messzellen wurden jeweils Lösungen verschiedener Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] => 2.4 m, 2.0 m, 1.6 m, 1.2 m, 0.8 m, 0.4 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 42 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 43 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 62 dargestellt.

Tabelle 42. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
2.4	2.4	38.44	27.68	17.84
2.0	2.0	38.92	29.07	19.61
1.6	1.6	37.96	29.07	20.65
1.2	1.2	34.76	27.23	19.98
0.8	0.8	27.43	22.33	16.71
0.4	0.4	17.36	14.18	11.04

Tabelle 43. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$39.13 \pm 0.22$	$29.33 \pm 0.07$	$20.63 \pm 0.11$	$13.27 \pm 0.09$
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.018 \pm 0.046$	$1.792 \pm 0.010$	$1.568 \pm 0.019$	$1.365 \pm 0.025$
$a$	$0.8525 \pm 0.1070$	$0.8872 \pm 0.0389$	$0.8088 \pm 0.0865$	$1.143 \pm 0.124$
$b$	$-0.0466 \pm 0.0354$	$-0.0450 \pm 0.0132$	$-0.0926 \pm 0.0303$	$-0.0473 \pm 0.0442$

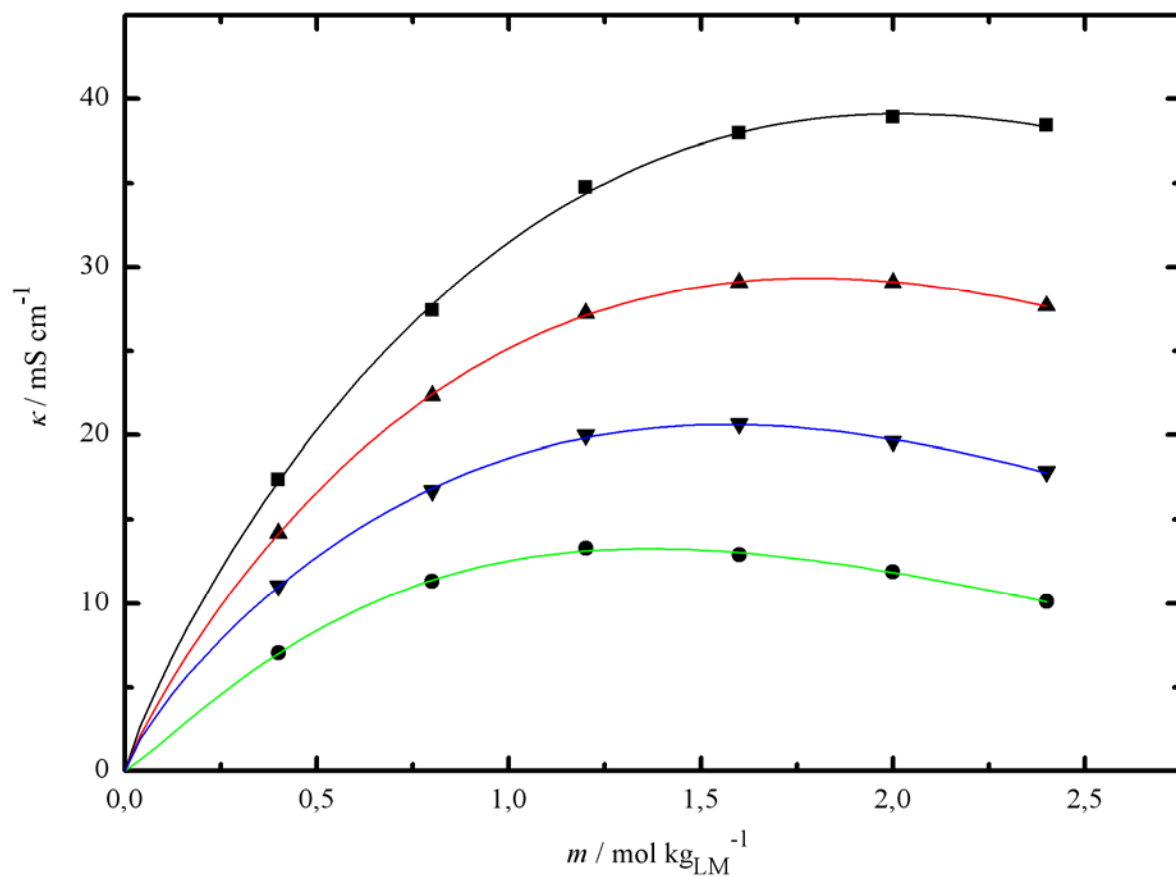


Abbildung 62. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_{\text{T}}$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{TEA}][\text{B}(\text{Ox})_2]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 10.3.3 Leitfähigkeitsmessungen für [TEA][BF<sub>4</sub>]

#### Durchführung der Messungen:

Es wurden sechs Lösungen mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [TEA][BF<sub>4</sub>] => 3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 44 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 45 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 63 dargestellt.

Tabelle 44. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [TEA][BF<sub>4</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	63.99	-	-	-
3.0	63.98	-	-	-
2.4	61.70	49.57	37.58	-
1.8	55.81	45.74	35.59	-
1.2	45.73	37.99	30.11	22.30
0.6	32.52	26.75	21.16	18.03

Tabelle 45. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [TEA][BF<sub>4</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$64.48 \pm 0.21$	$49.95 \pm -$	$37.59 \pm -$	$22.33 \pm -$
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3.211 \pm 0.056$	$2.655 \pm -$	$2.445 \pm -$	$1.220 \pm -$
$a$	$0.4546 \pm 0.0611$	$0.3539 \pm -$	$0.4263 \pm -$	$0.8438 \pm -$
$b$	$-0.0431 \pm 0.0092$	$-0.0881 \pm -$	$-0.0873 \pm -$	$-0.1108 \pm -$

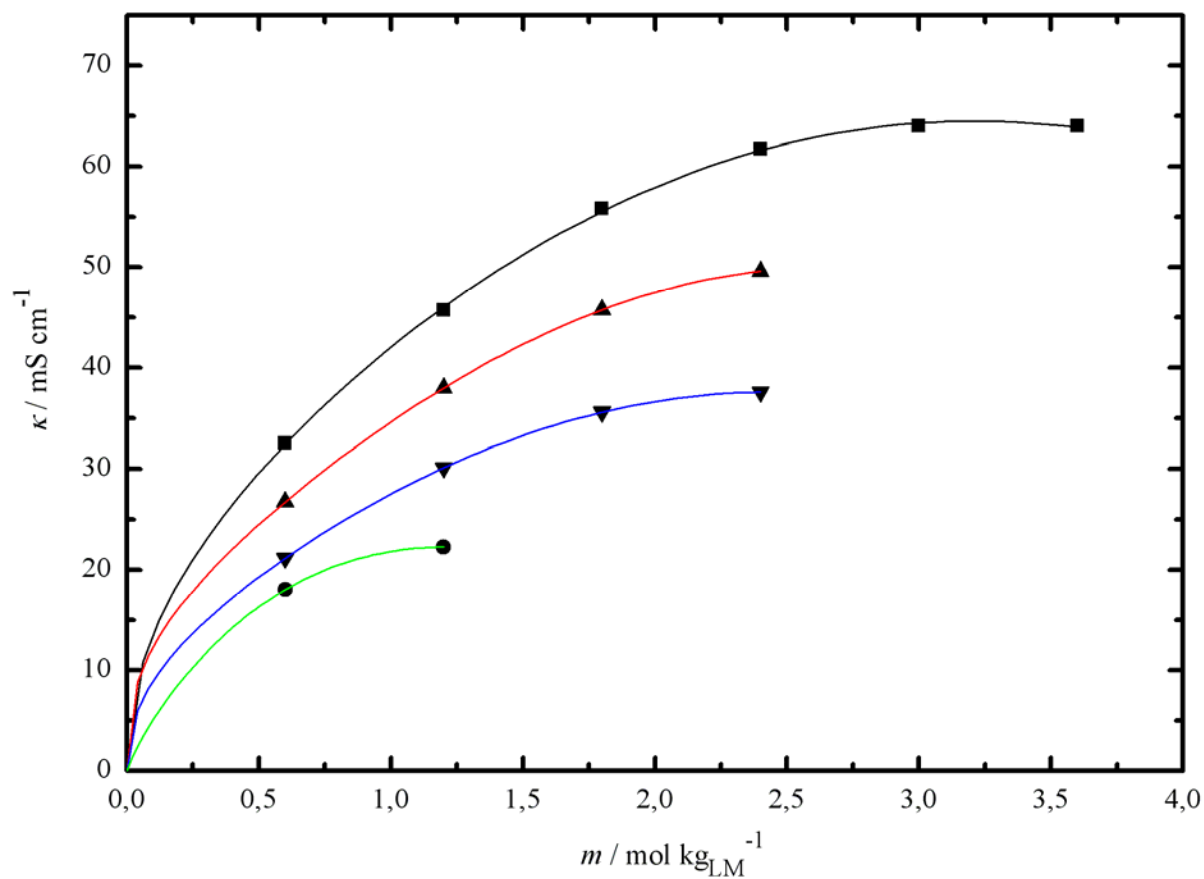


Abbildung 63. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_{\text{T}}$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 10.3.4 Leitfähigkeitsmessungen für [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup>

Die Leitfähigkeitsmessungen für [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] wurden von Bruglachner bereits während seiner Dissertationsarbeit durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden dessen Messwerte für [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] übernommen. Die Auswertung wurde nochmals mittels Origin 7.5 überprüft.

#### Durchführung der Messungen:

Es wurden sechs Lösungen mit jeweils unterschiedlichen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] => 2.42 m, 2.0 m, 1.4 m, 1.03 m, 0.58 m, 0.3 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 46 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 47 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 64 dargestellt.

Tabelle 46. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
2.42	41.35	29.92	19.53	10.84
2.0	41.52	30.71	20.72	12.14
1.4	40.07	30.55	21.55	13.53
1.03	36.27	28.33	20.69	13.70
0.58	27.92	22.37	16.93	11.82
0.3	18.70	15.23	11.80	8.52

Tabelle 47. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\max} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$41.69 \pm 0.12$	$30.97 \pm 0.08$	$21.53 \pm 0.02$	$13.74 \pm 0.02$
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.050 \pm 0.046$	$1.766 \pm 0.014$	$1.463 \pm 0.006$	$1.163 \pm 0.007$
<i>a</i>	$0.7940 \pm 0.0376$	$0.7993 \pm 0.0264$	$0.8058 \pm 0.0126$	$0.8181 \pm 0.0161$
<i>b</i>	$0.0148 \pm 0.0147$	$0.0200 \pm 0.0106$	$0.0252 \pm 0.0052$	$0.0305 \pm 0.0069$

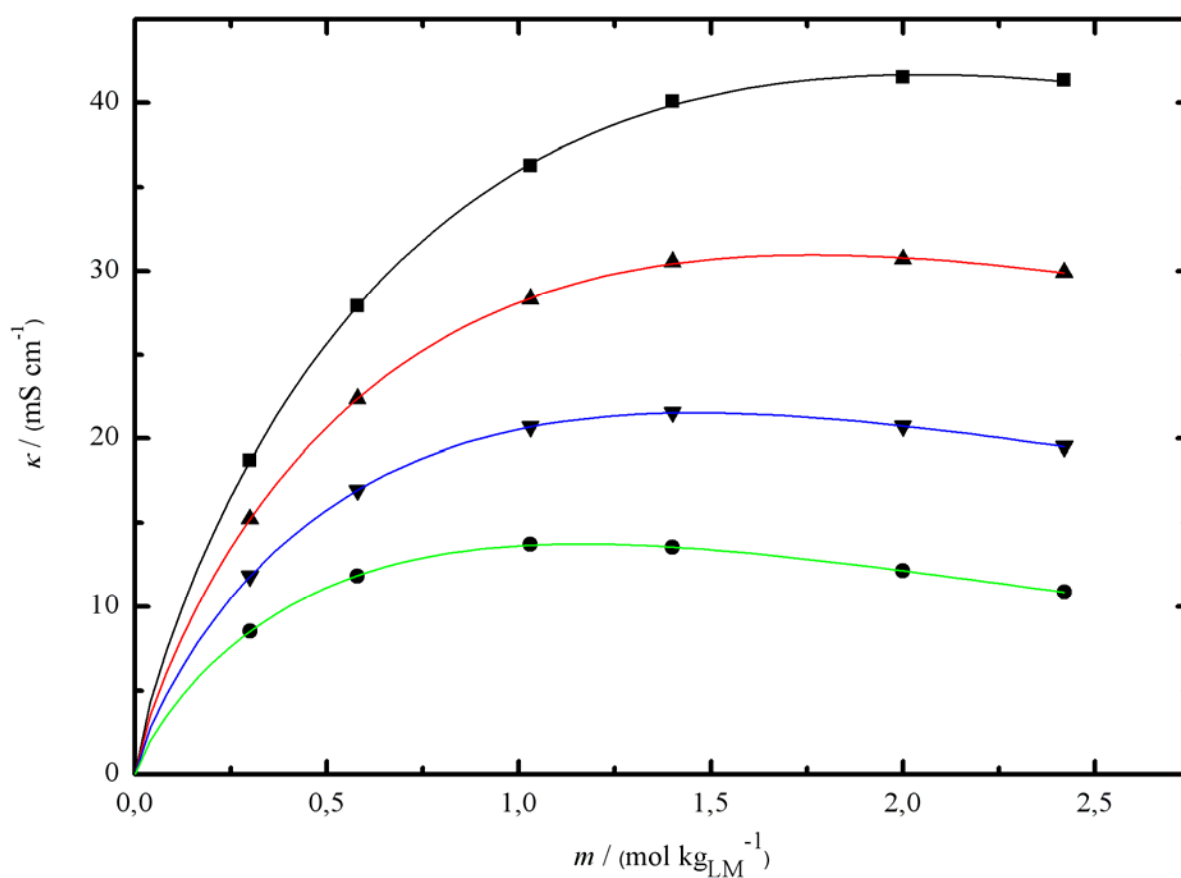


Abbildung 64. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_f$  vs. Molalität  $m$  von [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 10.3.5 Leitfähigkeitsmessungen für [EMIM][BF<sub>4</sub>]

#### Durchführung der Messungen:

Für diese Messung wurde [EMIM][BF<sub>4</sub>] verwendet, welches von Schreiner im Rahmen dessen Dissertationsarbeit hergestellt wurde.<sup>[11]</sup>

Es wurden fünf Lösungen verschiedener Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril hergestellt (für [EMIM][BF<sub>4</sub>] => 5.00 m, 4.00 m, 3.00 m, 2.00 m, 1.00 m). Die Lösungen wurden dann bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 48 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 49 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 65 dargestellt.

Tabelle 48. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
5.00	66.79	51.67	37.25	24.10
4.00	65.32	51.86	38.71	26.33
3.00	60.75	49.18	37.71	26.64
2.00	51.41	42.48	33.44	24.51
1.00	34.58	29.08	23.42	17.74
5.00	66.79	51.67	37.25	24.10

Tabelle 49. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [EMIM][BF<sub>4</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$66.80 \pm 0.01$	$52.04 \pm 0.03$	$38.69 \pm 0.06$	$26.82 \pm 0.07$
$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$5.125 \pm 0.014$	$4.417 \pm 0.020$	$3.817 \pm 0.017$	$3.270 \pm 0.029$
$a$	$0.8026 \pm 0.0032$	$0.7873 \pm 0.0137$	$0.7705 \pm 0.0300$	$0.7409 \pm 0.0521$
$b$	$0.0004 \pm 0.0002$	$-0.0018 \pm 0.0010$	$-0.0048 \pm 0.0022$	$-0.0096 \pm 0.0039$



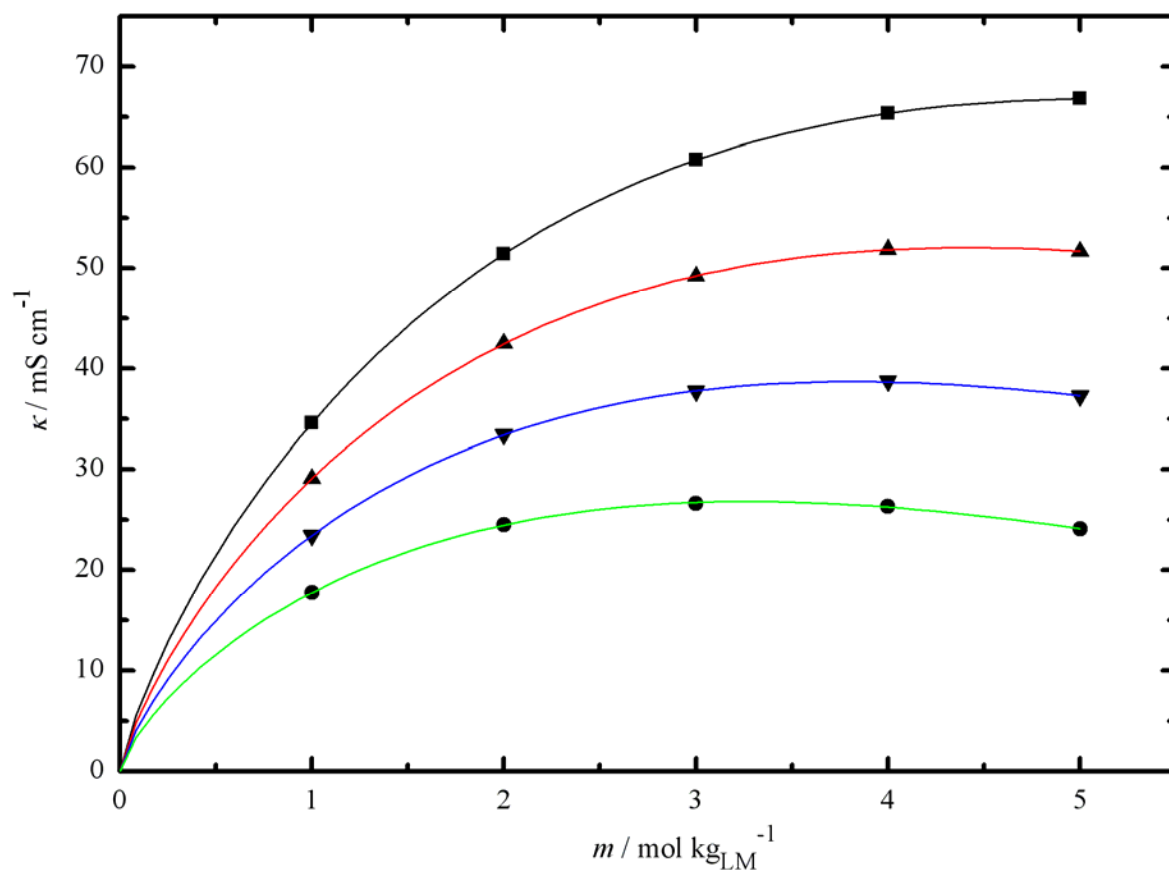


Abbildung 65. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ :  
 ■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 10.3.6 Bewertung der Messergebnisse

Die bei unterschiedlichen Temperaturen nach der Gleichung von Casteel-Amis berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der untersuchten Elektrolyte ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] und [EMIM][BF<sub>4</sub>]) sind in Tabelle 50 zusammengefasst. Die Molalitätsmaxima, bei denen jeweils der Wert für  $\kappa_{\max}$  erreicht wird sind für die jeweiligen Elektrolyte in Tabelle 51 zusammengefasst.

**Tabelle 50.** Spezifische Leitfähigkeitsmaxima von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>] (Casteel-Amis), [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup>, [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Casteel-Amis) in AN.

	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-35 °C)
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	56.98 ± 0.18	44.43 ± 0.15	32.73 ± 0.13	22.29 ± 0.13
[TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ]	39.33 ± 0.46	29.51 ± 0.33	20.74 ± 0.23	13.28 ± 0.12
[TEA][BF <sub>4</sub> ]	64.48 ± 0.21	49.95 ± -	37.59 ± -	22.23 ± -
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	59.77 ± 0.03	46.15 ± 0.12	33.57 ± 0.06	22.56 ± 0.03
[EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	41.69 ± 0.12	30.97 ± 0.08	21.53 ± 0.02	13.74 ± 0.02
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	66.80 ± 0.01	52.04 ± 0.03	38.69 ± 0.06	26.82 ± 0.07
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	48.68 ± 0.03	37.72 ± 0.20	27.63 ± 0.13	18.65 ± 0.08

**Tabelle 51.** Molalitätsmaxima bei  $\kappa_{\max}$  von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>] (Casteel-Amis), [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]<sup>[10]</sup>, [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox], (Casteel-Amis) in AN.

	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (25 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (5 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-15 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-35 °C)
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	2.811 ± 0.030	2.555 ± 0.024	2.247 ± 0.032	1.889 ± 0.045
[TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ]	2.018 ± 0.046	1.792 ± 0.010	1.568 ± 0.019	1.365 ± 0.025
[TEA][BF <sub>4</sub> ]	3.211 ± 0.056	2.655 ± -	2.445 ± -	1.220 ± -
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	3.395 ± 0.011	3.044 ± 0.034	2.688 ± 0.012	2.288 ± 0.008
[EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	2.050 ± 0.046	1.766 ± 0.014	1.463 ± 0.006	1.163 ± 0.007
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	5.125 ± 0.014	4.417 ± 0.020	3.817 ± 0.017	3.270 ± 0.029
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	3.050 ± 0.046	2.728 ± 0.041	2.421 ± 0.038	2.114 ± 0.031

Tabelle 50 zeigt, dass im Falle der Tetraethylammonium - Salze die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima bei Temperaturen von 25 °C, 5 °C, wie auch –15 °C für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] und [TEA][BF<sub>4</sub>] in der Reihenfolge [TEA][BF<sub>4</sub>] > [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] > [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] abnehmen, wobei die  $\kappa_{\max}$  - Werte von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] weit mehr den Werten von [TEA][BF<sub>4</sub>] ähneln, als denen von [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>]. Interessant hierbei ist, dass sich bei –35 °C die Reihenfolge, sowohl für  $\kappa_{\max}$ , als auch für die entsprechenden  $\mu$  – Werte, in Richtung [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] > [TEA][BF<sub>4</sub>] > [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] ändert. Der Grund hierfür ist die geringere Löslichkeit von [TEA][BF<sub>4</sub>] bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu [TEA][BF<sub>2</sub>Ox]. So konnte während der Messungen beobachtet werden, dass [TEA][BF<sub>4</sub>] bereits bei 5 °C bei einer Molalität von 3.0 m einen Niederschlag bildet. Ähnliches konnte bei einer Temperatur von –15 °C festgestellt werden. Bei –35 °C kristallisiert [TEA][BF<sub>4</sub>] bereits bei einer Molalität 1.8 m. Im Gegensatz dazu ist im Falle von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] keine Kristallisation bis zu einer Molalität von 3.6 m erkennbar. Ähnlich verhält sich [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>]. Allerdings wurde hier nur bis zu einer Konzentration von 2.4 m gemessen, da in diesem Bereich das spezifische Leitfähigkeitsmaximum bereits deutlich überschritten wurde. Die Werte für  $\kappa_{\max}$ , sowie für  $\mu$  stehen aber nicht in Konkurrenz zu [TEA][BF<sub>4</sub>], sowie [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], wie aus den Tabellen 50 und 51 ersichtlich ist. Zusammenfassend kann man festhalten, dass bei Temperaturen bis –15 °C, insbesondere aber bei hohen Temperaturen, wie 25 °C und 5 °C, der Standardelektrolyt [TEA][BF<sub>4</sub>] die besten Ergebnisse für  $\kappa_{\max}$  liefert. Bei Tieftemperaturanwendungen ab –35 °C, erreicht [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], aufgrund seiner höheren Löslichkeit bedingt durch die verringerte Anion-Symmetrie, spezifische Leitfähigkeitsmaxima, die mit [TEA][BF<sub>4</sub>] konkurrieren können, zumal man bedenken muss, dass ausgefallenes Salz in Energiespeichern, wie Doppelschichtkondensatoren, zum Ausfall des Speichers führt.

Anders verhalten sich die Salze mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium als Kation ([EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] und [EMIM][BF<sub>4</sub>]). Die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima nehmen hierbei bei allen gemessenen Temperaturen (25 °C, 5 °C, –15 °C, –35 °C) in der Reihenfolge [EMIM][BF<sub>4</sub>] > [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] > [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] ab, wobei die  $\kappa_{\max}$  - Werte von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] auch in dieser Vergleichsreihe weit mehr den Werten von [EMIM][BF<sub>4</sub>] ähneln, als denen von [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]. [EMIM][BF<sub>4</sub>] mit einem Schmelzpunkt von 14 °C,<sup>[2]</sup> erlaubt bei tiefen Temperaturen die höchsten Löslichkeiten, und dadurch auch erwartungsgemäß die höchsten Leitfähigkeiten. [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] mit einem Schmelzpunkt von 18 °C erreicht zwar bei allen gemessenen Temperaturen ebenfalls

respektable Werte für  $\kappa_{\max}$ , diese liegen jedoch stets knapp unter den Werten von [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Auffallend ist aber auch, dass die Werte für  $\mu$  für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] stets erheblich unter denen für [EMIM][BF<sub>4</sub>] liegen (vgl. Tabelle 51). Ansonsten wird auch bei den, den  $\kappa_{\max}$  - Werten entsprechenden Molalitäten  $\mu$  die Reihenfolge, [EMIM][BF<sub>4</sub>] > [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] > [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], bei allen gemessenen Temperaturen beobachtet. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sowohl [EMIM][BF<sub>4</sub>], als auch [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] sehr gute Werte für  $\kappa_{\max}$  liefern, wohingegen die  $\kappa_{\max}$  Werte für [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] nicht mit denen der beiden anderen [EMIM]-Salze konkurrieren können.

Vergleicht man  $\kappa_{\max}$  der Difluoro-oxalatoborate untereinander ([TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox]), so stellt man fest, dass die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima bei den gemessenen Temperaturen von 25 °C, 5 °C, -15 °C und -35 °C in der Reihenfolge [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] > [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] > [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] abnehmen. Der Grund für die oben genannten Reihenfolgen der spezifischen Leitfähigkeitsmaxima kann durch die Struktursymmetrie des Kations erklärt werden. Im Falle von [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bewirkt das niedrig symmetrische Anion ([BF<sub>2</sub>Ox]<sup>-</sup>) in Kombination mit dem gering symmetrischen 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation bei allen gemessenen Temperaturen im Vergleich zu [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] die höchsten Werte für  $\kappa_{\max}$ . Die  $\kappa_{\max}$  Werte [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] sind dagegen im Vergleich zu denen von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] bei allen gemessenen Temperaturen ebenfalls höher. Die Ursache hierfür ist vermutlich die sperrige aliphatische Butylgruppe am 1-N-Atom des 1-butyl-3-methylimidazolium-Kations, das im Vergleich zum 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation (mit der kürzeren Ethyl-Kette am 1-N-Atom) bzw. zum symmetrischen Tetraethylammonium-Kation eine schlechtere Ionenbeweglichkeit in Lösung aufweist. Die den  $\kappa_{\max}$  Werten entsprechenden Werte für  $\mu$  nehmen bei allen Temperaturen stets in der Reihenfolge [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] > [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] > [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] ab (Tabelle 51).

### 10.3.7 Einfluss der Viskosität

Der Einfluss der Viskosität der Elektrolytlösungen als ein Faktor eines nicht spezifischen, gehinderten Transportprozesses ist in Tabelle 52 dargestellt. Dazu dient Gleichung 78, eine modifizierte Form der Walden – Gleichung.<sup>[12]</sup>

$$B = \eta_0 * (\kappa_{\max} / \mu) \quad (78)$$

Gleichung 78 ist hierbei das Produkt der Viskosität  $\eta_0$  des verwendeten Lösungsmittels bei den gemessenen Temperaturen (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C), in diesem Fall Acetonitril,<sup>[13]</sup> und des Quotienten aus  $\kappa_{\max}$  und  $\mu$ ,  $(\kappa_{\max}/\mu)$ . Der Ausdruck,  $(\kappa_{\max}/\mu)$ , wird auch als Mobilitätsfunktion des Elektrolyten bezeichnet.  $B$  ist in diesem Zusammenhang nicht mit der Zellkonstante zu verwechseln (vgl. Kapitel 8). Die berechneten Werte für  $(\kappa_{\max}/\mu)$  sind in Tabelle 53 dargestellt.)

**Tabelle 52.** Mit der modifizierten Walden - Gleichung, ( $B = 10^3 * \eta_0 * (\kappa_{\max}/\mu)$ ), berechnete Werte für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>] in AN bei -35 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C.

	<i>B</i> , (25 °C)	<i>B</i> , (5 °C)	<i>B</i> , (-15 °C)	<i>B</i> , (-35 °C)
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	7.040	7.321	7.701	7.154
[TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ]	6.734	6.891	6.956	5.894
[TEA][BF <sub>4</sub> ]	6.974	7.921	-	-
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	6.114	6.383	6.603	5.978
[EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	7.063	7.383	7.781	7.163
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	4.527	4.960	5.359	4.973

**Tabelle 53.** Mit der Mobilitätsfunktion,  $((\kappa_{\max}/\mu) \cdot 10^3)$ , berechnete Werte für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>] in AN bei –35 °C, 5 °C, –15 °C, –35 °C

	$\kappa_{\max}/\mu$ , (25 °C)	$\kappa_{\max}/\mu$ , (5 °C)	$\kappa_{\max}/\mu$ , (–15 °C)	$\kappa_{\max}/\mu$ , (–35 °C)
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	20.27	17.39	14.57	11.80
[TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ]	19.39	16.37	13.16	9.72
[TEA][BF <sub>4</sub> ]	20.08	18.81	-	-
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	17.61	15.16	12.49	9.86
[EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	20.34	17.54	14.72	11.81
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	13.03	11.78	10.14	8.20

Tabelle 53 zeigt, dass die mittels der Mobilitätsfunktion ( $\kappa_{\max}/m \cdot 10^3$ ) berechneten Werte für die Elektrolytlösungen von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>] stets mit fallender Temperatur abnehmen. Eine Ausnahme hierbei bildet die [TEA][BF<sub>4</sub>] - Elektrolytlösung, bei welchem die berechneten Werte von 25 °C bis zu einer Temperatur von –15 °C fallen, dann jedoch nochmals eine Erhöhung von 15.37 (–15 °C) auf 18.30 (–35 °C) festgestellt werden kann. Im Gegensatz zu den berechneten Werten der Mobilitätsfunktion (Tabelle 53) verhalten sich die Ergebnisse, die mittels Gleichung 78 berechnet wurden. Diese steigen für [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>] stets mit fallender Temperatur (von 25 °C bis –15 °C). Zwischen –15 °C und –35 °C kommt es allerdings bei den genannten Elektrolytlösungen zu einem Abfall der *B*-Werte. Eine Ausnahme stellt auch hier die [TEA][BF<sub>4</sub>] – Elektrolytlösung dar, da deren *B*-Werte im Temperaturbereich von 25 °C bis –35°C stets steigen.

## 10.4 Literatur

- [1] F. Casteel, E. S. Amis, J. Chem. Eng. Data, 17 (1972), 55.
- [2] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, J. Fluorine Chem., 120 (2003), 135.
- [3] C. A. Angell, W. Xu, M. Yoshizawa, J.-B. Belieres, in: Ionic Liquids, International Symposium in honour of Marcelle Gaune-Escard (Eds.: H. Oye, A. Jagtoyen et al.), 2003, pp. 389-398.
- [4] K. Xu, M. S. Ding, T. R. Jow, J. Electrochem. Soc., 148 (2001), A267.
- [5] T. Herzig, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores, J. Fluorine Chem., 128 (2007), 126.
- [6] H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, J. Barthel, B. E. Conway, H. J. Gores, J. New Mat. Electrochem. Systems, 9 (2006), 209.
- [7] R. Hagiwara, Y. Ito, J. Fluorine Chem., 105 (2000), 221.
- [8] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, L. B. McEwen, Thermochimica Acta, 357-358 (2000), 97.
- [9] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brenneke, J. Chem. Eng. Data, 49 (2004), 954.
- [10] H. Bruglachner, Dissertation, Universität Regensburg (2004).
- [11] C. Schreiner, Dissertation, Universität Regensburg, in Arbeit.
- [12] J. Barthel; H. J. Gores; G. Schmeer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83(1979), 911.
- [13] R. R. Wolf, Conductance measurements of lithium and tetraethylammonium electrolytes in butylene carbonate and acetonitrile. Dissertation, Universität Regensburg (1996).

## 11 Synthese der Trifluoracetate

### 11.1 Methytriethylammoniumtrifluoracetat, [MTEA][TFAc]

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach dem unter 7.2.2 beschriebenen, allgemeinen Syntheseweg für Trifluoracetate.<sup>[1]</sup>

#### Reaktionsgleichung:

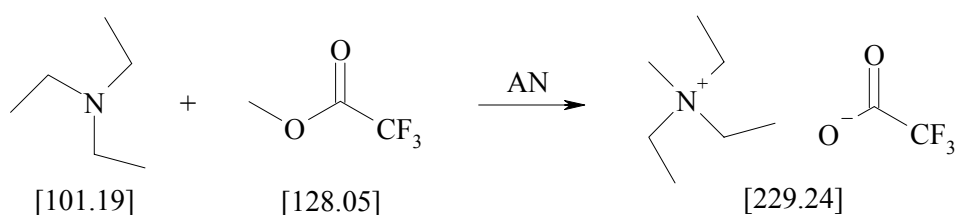


Abbildung 66. Syntheseweg zur Darstellung von [MTEA][TFAc].

#### Durchführung:

In einem Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 180 mL (1.299 mol) Triethylamin (Merck KGaA, zur Synthese) in ca. 216 mL Acetonitril (Baker, HPLC rein) vorgelegt. Bei leicht erhöhter Temperatur lässt man 137.66 mL Trifluoressigsäuremethylester in ca. 100 mL innerhalb von 3-4 h unter Rühren zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur langsam schrittweise auf 85 °C erhöht. Daraufhin lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das noch flüssige Rohprodukt wird in einen frischen Stickstoff-Kolben umgefüllt und am ÖV bei 50 °C getrocknet. Zurück bleibt eine gelbe Kristallmasse. Diese wird in einer Mischung aus Ethylacetat und Acetonitril umkristallisiert. Dabei wird das Rohprodukt mit ca. 250 mL Ethylacetat (Acros, p.a.) versetzt. In der Siedehitze wird dann so lange Acetonitril (Baker, HPLC rein) hinzugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Im Gefrierschrank rekristallisiert das Produkt dann bei einer Temperatur von ungefähr –25 °C. Die klare, dunkelgelbe Lösung wird abdekantiert und die Kristalle mit eiskaltem Ethylacetat (Acros, p.a.) gewaschen. Auf diesem Weg erhält man nach mehrmaligen Umkristallisieren klare, nadelförmige Kristalle.

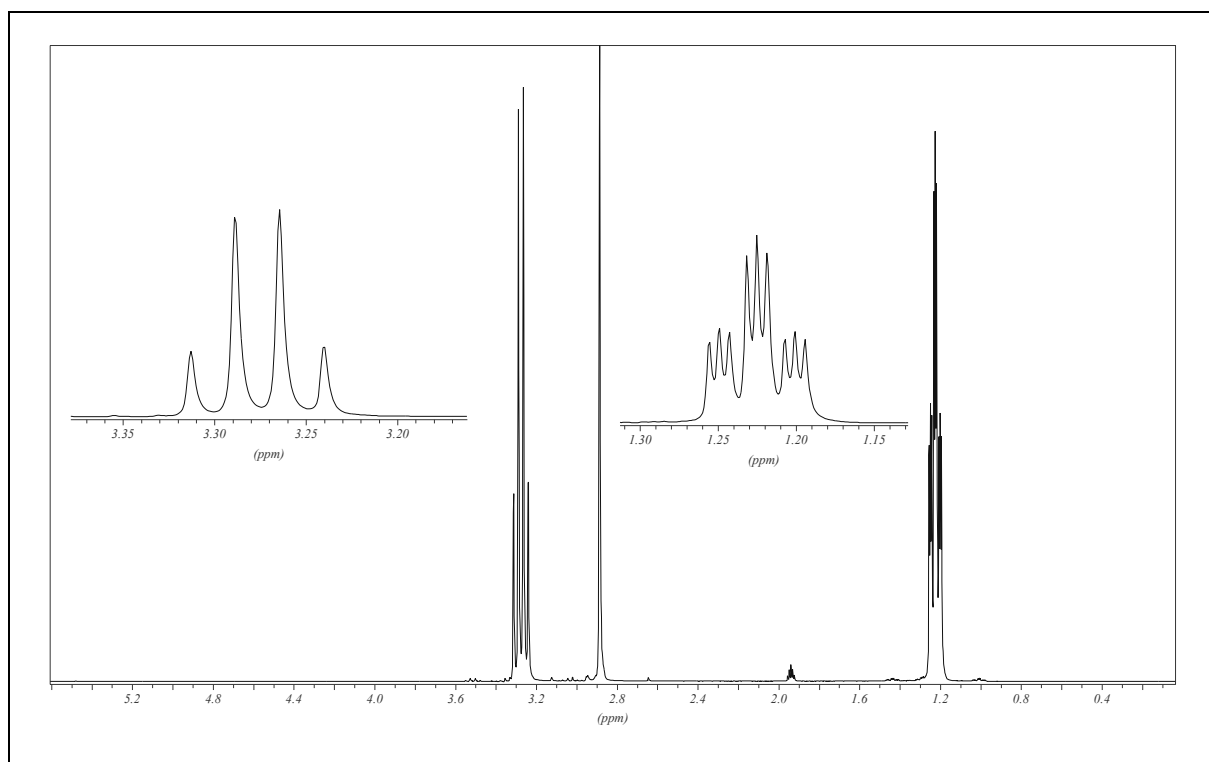
#### Ausbeute:

267.23 g (1.166 mol, 89.8 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes (Schmp.: 69 °C)



Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>Tabelle 54. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [MTEA][TFAc].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.28	q	7.3	6	$3 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
2,89	s	-	3	N-CH <sub>3</sub>
1,22	tt	$^3J_{\text{HN}} = 1.9^{[2]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	9	$3 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

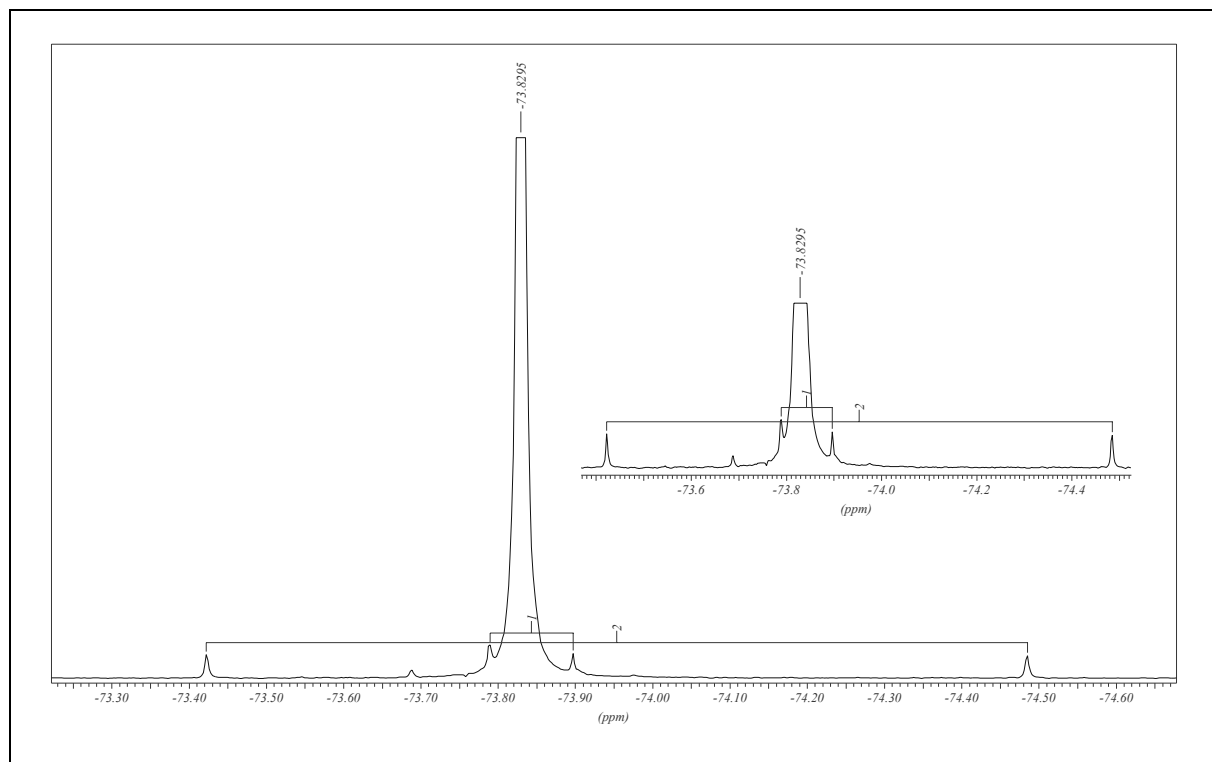
Abbildung 67. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [MTEA][TFAc].

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 55: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von [MTEA][TFAc].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	dept	Zuordnung
158.5	q	$^2J_{\text{CF}} = 30.7$	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
117.6	q	$^1J_{\text{CF}} = 299.8$	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
55.3	t	$^1J_{\text{CN}} = 2.9$	dept -	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
45.9	t	$^1J_{\text{CN}} = 4.4$	dept +	$\text{N-CH}_3$
6.7	s	-	dept +	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

 **$^{19}\text{F}$ -NMR:**200 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 56: Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von [MTEA][TFAc].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
-73.8	s	$\text{CF}_3\text{-COO}$

Abbildung 68.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von [MTEA][TFAc].

Neben dem scharfen Signal Acetationen bei  $-73.8$  ppm sind im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum noch zwei  $^{13}\text{C}$ -Satelliten zu sehen, welche asymmetrisch um das scharfe Singulettsignal verteilt sind. Zusätzlich tritt ein kleiner Peak bei  $-73.7$  ppm auf. Dieser ist auch bei dem von Jordan synthetisierten [DMP][TFAc] erkennbar.<sup>[3]</sup> Die Kopplungskonstanten betragen  $30.3$  Hz (F-CO<sub>2</sub>) bzw.  $300.1$  Hz (F-CF<sub>2</sub>). Die asymmetrische Verteilung resultiert aus der geringfügig anderen Entschirmung durch das  $^{13}\text{C}$ -Isotop.

### Bewertung der NMR-Spektren:

Alle drei gemessenen Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) des neu hergestellten Salzes „[MTEA][TFAc]“ zeigen keine Verunreinigungen und lassen auf eine hohe Reinheit des neu synthetisierten Salzes schließen.

## 11.2 Synthese von N,N-Ethyl-Methylpyrrolidiniumtrifluoracetat, [EMP][TFAc]

Auch die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach dem unter 7.2.2 beschriebenen allgemeinen Syntheseweg für Trifluoracetate.<sup>[1]</sup>

### Reaktionsgleichung:

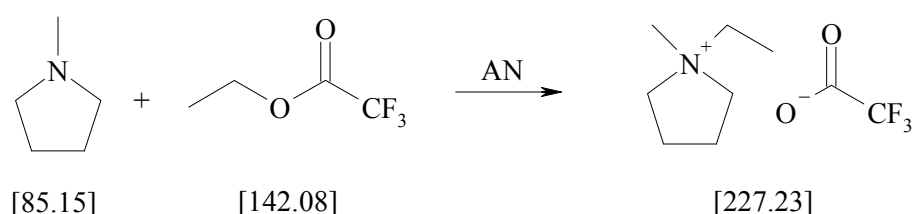


Abbildung 69. Syntheseweg zur Darstellung von [EMP][TFAc].

### Durchführung:

In einem Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 180 mL (1.691 mol) 1-Methyl-pyrrolidin (Fluka, puriss.) in ca. 225 mL Acetonitril (Baker, HPLC rein) vorgelegt. Bei leicht erhöhter Temperatur lässt man 214.02 mL Trifluoressigsäureethylester in ca. 70 mL innerhalb von 3-4 h unter Rühren zutropfen. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur langsam schrittweise auf 85 °C erhöht. Daraufhin lässt man das Reaktionsgemisch abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das noch flüssige Rohprodukt wird in einen frischen Stickstoff-Kolben umgefüllt und am ÖV bei 50 °C getrocknet. Zurück bleibt eine dunkelgelbe Kristallmasse. Diese wird zunächst 2-3 mal in Ethylacetat umkristallisiert. Das Rohprodukt kristallisiert über Nacht im Gefrierschrank bei einer Temperatur von ungefähr –25 °C aus. Die überstehende dunkelrote Lösung wird abdekantiert und die Kristalle mit Ethylacetat gewaschen. Später müssen die bereits 2-3 mal in Ethylacetat umkristallisierten Rohkristalle in einer Mischung aus Ethylacetat (Acros, p.a.) und Acetonitril (Baker, HPLC rein) umkristallisiert werden, da sie in der Siedehitze nicht mehr in reinem Ethylacetat (Acros, p.a.) löslich sind. Dabei wird das Rohprodukt mit ca. 160 mL Ethylacetat (Acros, p.a.) versetzt. In der Siedehitze wird dann so lange Acetonitril (Baker, HPLC rein) hinzugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Im Gefrierschrank rekristallisiert das Produkt dann bei einer Temperatur von ungefähr –25 °C. Auf diesem Wege erhält man nach mehrmaligem Umkristallisieren klare, nadelförmige Kristalle.

Ausbeute:

235.38 g (1.036 mol, 61.3 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes (Schmp.: 53 °C)

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**

100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>

Tabelle 57. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [EMP][TFAc]

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.45	m	-	4	$\alpha$ - CH <sub>2</sub>
3.40	q	7.3	2	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2.97	s	-	3	N-CH <sub>3</sub>
2.16	m	-	4	$\beta$ - CH <sub>2</sub>
1.29	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.1^{[2]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	3	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

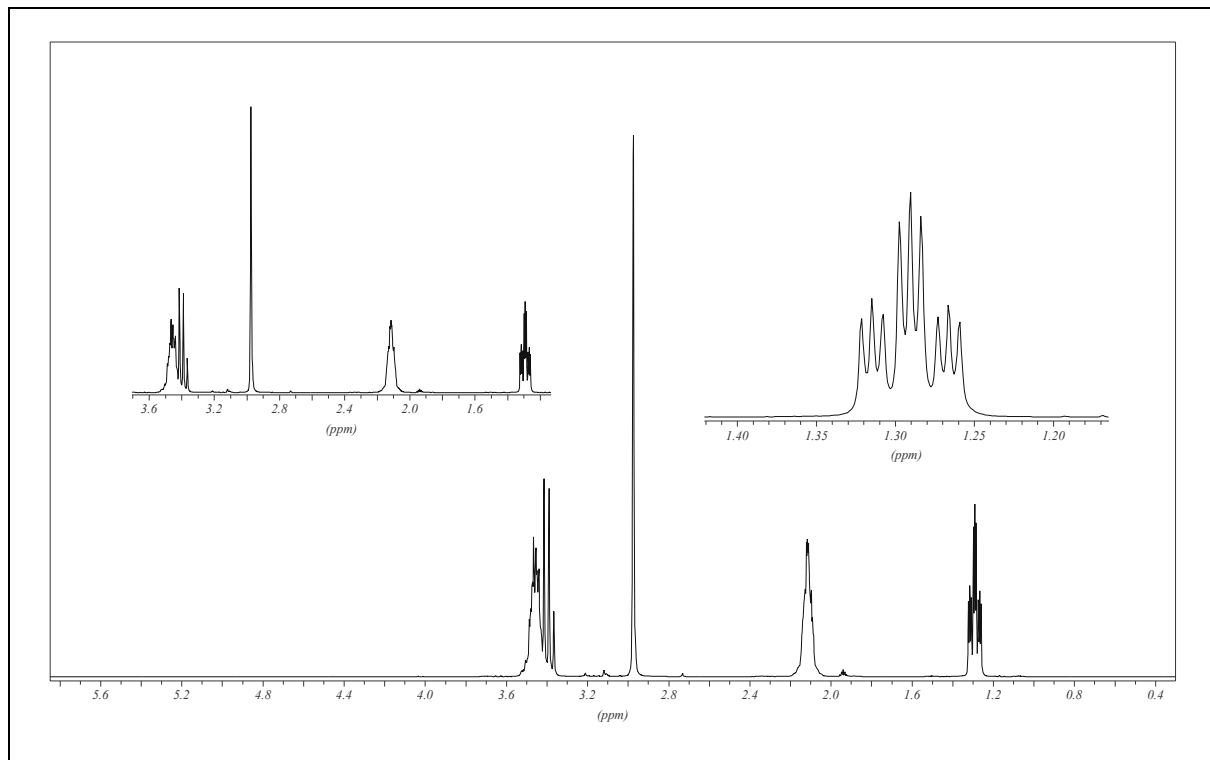


Abbildung 70. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [EMP][TFAc].

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 58: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von [EMP][TFAc].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	dept	Zuordnung
158.5	q	$^2J_{\text{CF}} = 30.7$	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
117.6	q	$^1J_{\text{CF}} = 299.8$	0	$\text{CF}_3\text{-COO}$
63.2	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.0$	dept -	$\alpha\text{-CH}_2$
58.8	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.0$	dept -	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
46.9	t	$^1J_{\text{CN}} = 4.1$	dept +	$\text{N-CH}_3$
21.0	s	-	dept -	$\beta\text{-CH}_2$
8.2	s	-	dept +	$\text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

 **$^{19}\text{F}$ -NMR:**200 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 59. Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von [EMP][TFAc].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
-73.8	s	$\text{CF}_3\text{-COO}$

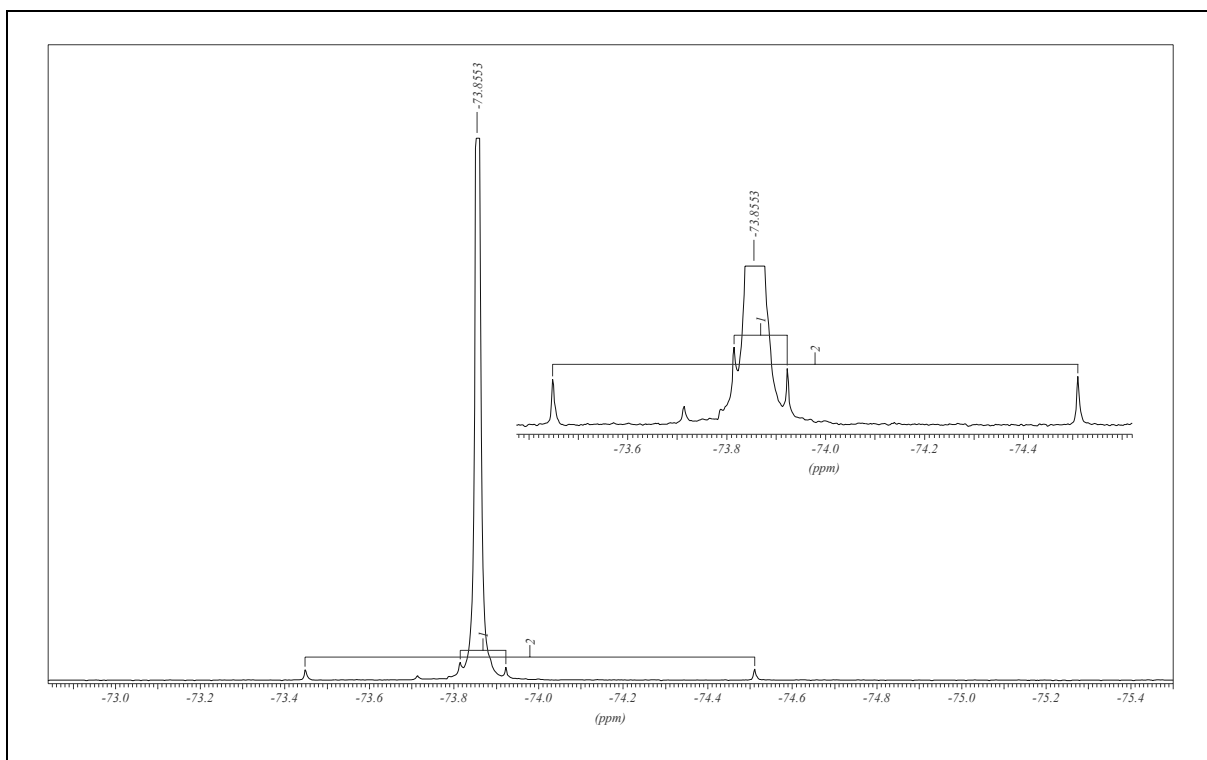


Abbildung 71.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{EMP}][\text{TFAc}]$ .

Auch hier lassen sich neben dem scharfen Signal für das Acetatanion bei  $-73.8$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum noch zwei  $^{13}\text{C}$ -Satelliten erkennen, welche aufgrund der geringfügig anderen Entschirmung durch das  $^{13}\text{C}$ -Isotop, asymmetrisch um das scharfe Singulettsignal verteilt sind. Zudem tritt auch hier ein kleiner Peak bei  $73.7$  ppm auf (vgl. 11.1 und [3]). Die Kopplungskonstanten betragen  $300.1$  Hz ( $\text{F}-\text{CF}_2$ ) bzw.  $30.3$  Hz ( $\text{F}-\text{CO}_2$ ).

#### Bewertung der NMR-Spektren:

Auch bei dem neu synthetisierten  $[\text{EMP}][\text{TFAc}]$  zeigen die drei gemessenen Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) keine Verunreinigungen und lassen auf eine hohe Reinheit des neu synthetisierten Salzes schließen.

### 11.3 Literatur

- [1] M. J. Earle, A. J. Carmichael, K. R. Seddon, WO-A1 01/40146, 2000.
- [2] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 5. überarbeitete Auflage, Stuttgart, Georg Thieme Verlag, 1995.
- [3] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).

## 12 Elektrochemische Messungen an den Trifluoracetaten

### 12.1 Leitfähigkeitsmessungen

#### 12.1.1 [MTEA][TFAc]

##### Durchführung der Messungen:

Die Leitfähigkeit von [MTEA][TFAc] wurde bei verschiedenen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril (für [MTEA][TFAc]  $\Rightarrow$  3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m) temperaturabhängig (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

##### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 60 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 61 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 72 dargestellt.

Tabelle 60. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [MTEA][TFAc] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	52.54	40.63	29.31	19.01
3.0	52.12	41.94	30.34	20.38
2.4	50.03	40.21	30.52	21.31
1.8	45.08	36.86	28.63	20.62
1.2	38.03	31.5	24.88	18.37
0.6	25.44	21.37	17.19	13.01

Tabelle 61. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [MTEA][TFAc] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$52.65 \pm 0.20$	$41.31 \pm 0.27$	$30.47 \pm 0.07$	$21.14 \pm 0.07$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$3.611 \pm 0.079$	$3.169 \pm 0.124$	$2.695 \pm 0.030$	$2.267 \pm 0.021$
$a$	$0.7571 \pm 0.0175$	$0.7774 \pm 0.0407$	$0.7937 \pm 0.0165$	$0.8242 \pm 0.0197$



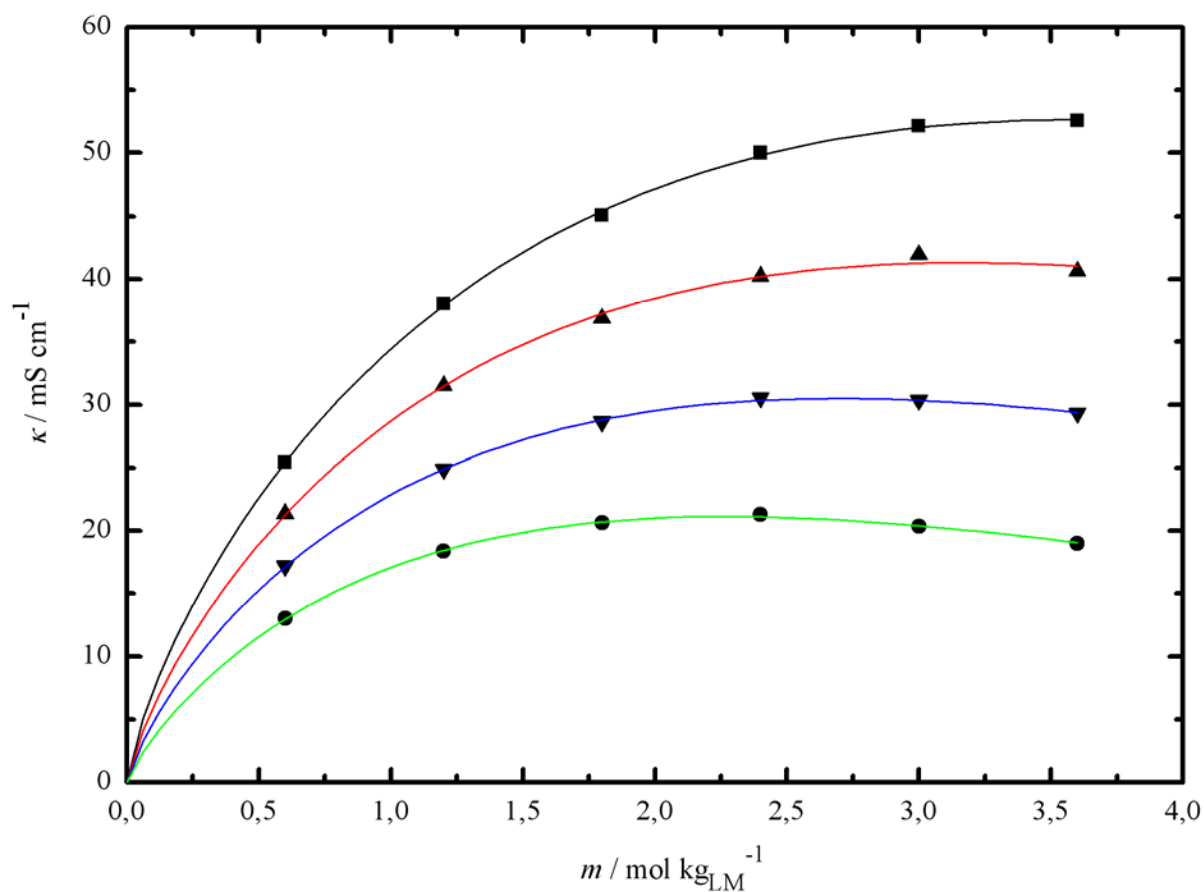


Abbildung 72. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_{\text{T}}$  vs. Molalität  $m$  von [MTEA][TFAc] in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 12.1.2 [EMP][TFAc]

#### Durchführung der Messungen:

Die Leitfähigkeit von [EMP][TFAc] wurde bei verschiedenen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril (für [EMP][TFAc]  $\Rightarrow$  3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m) temperaturabhängig (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 62 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 63 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 73 dargestellt.

Tabelle 62. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [EMP][TFAc] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	55.59	43.44	31.75	20.97
3.0	53.85	43.05	32.43	22.41
2.4	50.95	41.35	31.80	22.60
1.8	45.79	37.62	29.40	21.37
1.2	38.68	32.16	25.52	18.94
0.6	26.28	22.12	17.83	13.53

Tabelle 63. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [EMP][TFAc] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\max} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$56.16 \pm 0.31$	$43.50 \pm 0.14$	$32.25 \pm 0.11$	$22.43 \pm 0.13$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$4.342 \pm 0.120$	$3.644 \pm 0.073$	$3.039 \pm 0.063$	$2.510 \pm 0.058$
$a$	$0.6759 \pm 0.0141$	$0.6970 \pm 0.0142$	$0.7259 \pm 0.0215$	$0.7637 \pm 0.0371$

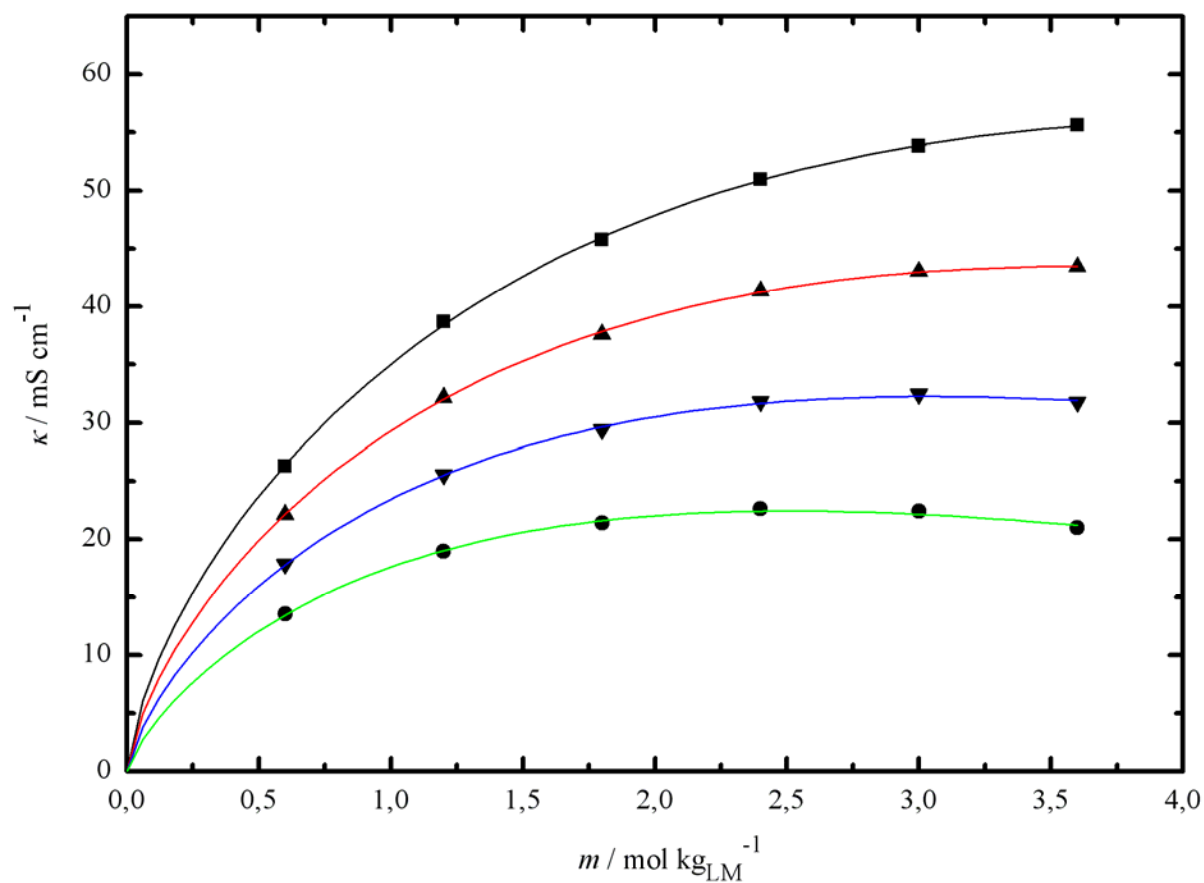


Abbildung 73. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von [EMP][TFAc] in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

## 12.2 CV – Messungen

Die elektrochemische Stabilität der neu hergestellten Salze, [MTEA][TFAc] und [EMP][TFAc], wurden zykelvoltammetrisch bestimmt. Es wurde dieselbe Messanordnung wie in Kapitel 10.1.1.3 verwendet. Als Arbeitselektroden wurden Glassy Carbon und Aluminium der Firma Methron verwendet.

Dabei wurden zunächst jeweils Grundstrommessungen bei relativ „kleinen“ Strömen („kleine Spannungsgrenzen“) durchgeführt. Anschließend wurde dann die Spannungsstabilität der Salze bei „größeren“ Strömen und somit größeren Spannungsbereichen bestimmt.

Die Vorschubgeschwindigkeiten betrugen  $5 \text{ mV s}^{-1}$  (kleine Ströme) bzw.  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (große Ströme). Bei allen Messungen wurde zunächst in anodischer Richtung gemessen. Es wurden jeweils mehrere Zyklen gefahren.

### 12.2.1 [MTEA][TFAc]

#### CV an Glassy Carbon:

Abbildung 74 zeigt das Zykelvoltamogramm von [MTEA][TFAc] im Potentialbereich von -1.88 V und +1.53 V („kleine Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 4. Scan dargestellt. Das Ruhepotential (RP) lag bei -0.42 V. Ab ca. +0.7 V ist ein Anstieg in oxidativer Richtung zu erkennen. Leichte oxidative Schultern sind bei +0.49 V und +0.8 V zu beobachten. Bei -0.6 V ist eine leichte reduktive Schulter ersichtlich. Scan 1 und Scan 4 unterscheiden sich nur geringfügig. Die Ströme an der kathodischen Grenze betragen  $-0.161 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $-0.147 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 4). An der anodischen Grenze betragen diese  $+0.323 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $+0.308 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 4). In diesem Potentialbereich tritt also eine geringe Passivierung an der Arbeitselektrode auf.

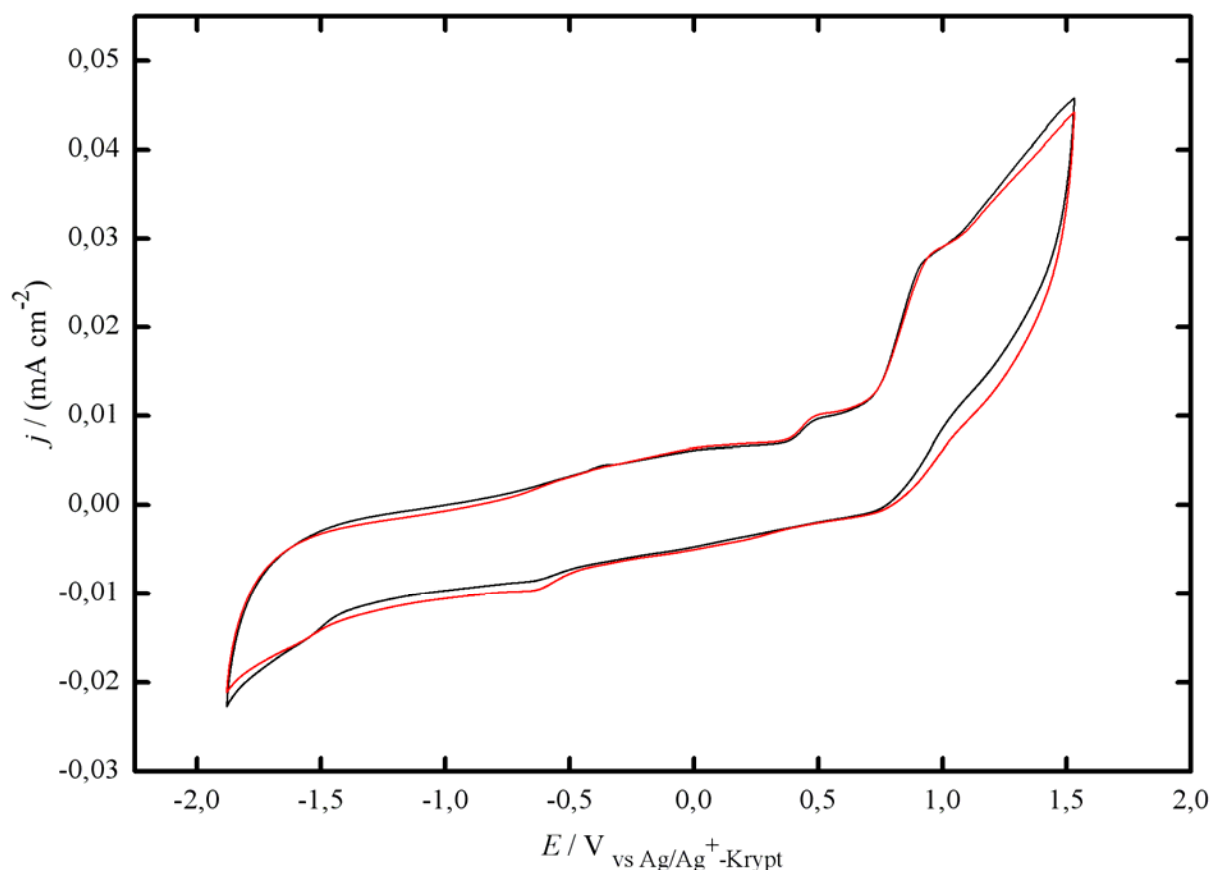


Abbildung 74. CV von [MTEA][TFAc] an GC (Potentialbereich: -1.88 V und +1.53 V), 1. Zyklus (schwarz) und 4. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Abbildung 75 zeigt das Zyklovoltamogramm von [MTEA][TFAc] im Potentialbereich von -2.55 V und +2.40 V („große Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 5. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei +0.14 V. Die Abweichung des Ruhepotentials vom vorherigen RP für [MTEA][TFAc] („kleine Ströme“) resultiert daraus, dass diese Messungen mit derselben, also bereits belasteten Elektrolytlösung durchgeführt wurden. Auffallend ist, dass das RP nach Belastung ansteigt. Dies könnte sich als limitierender Faktor für den nutzbaren Spannungsbereich im Kondensator auswirken. Scan 1 und Scan 5 sind im anodischen Bereich in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.599 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1) und  $+0.588 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 4). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.244 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1) und  $-0.148 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 4). In diesem Potentialbereich tritt also eine deutliche kathodische Passivierung an der Arbeitselektrode auf, wohingegen im anodischen Bereich die Passivierung sehr gering ist. Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca. 2.0 V, die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca. -2.2 V.

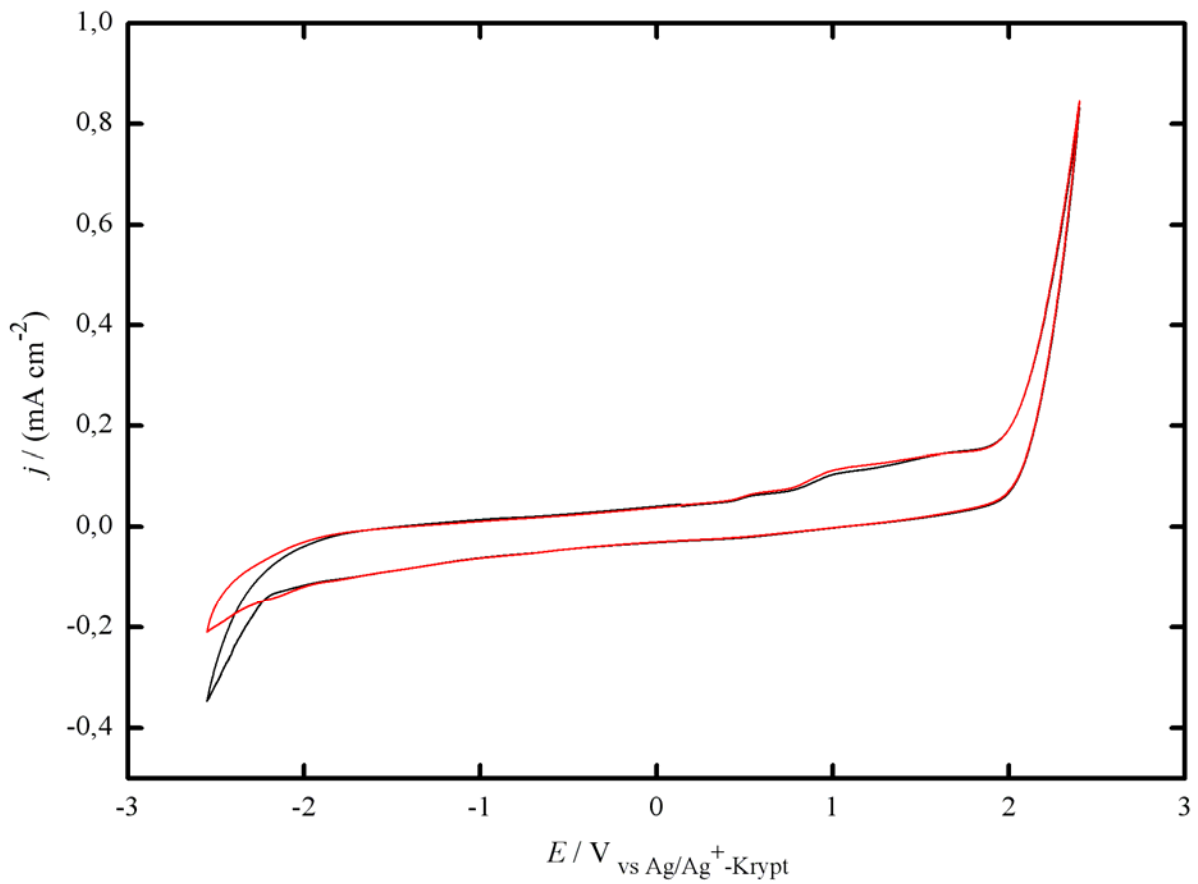


Abbildung 75. CV von [MTEA][TFAc] an GC (Potentialbereich: -2,55 V und 2,40 V), 1. Zyklus (schwarz) und 4. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1,2 m;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

CV an Aluminium:

Abbildung 76 zeigt das Zyklovoltamogramm von [MTEA][TFAc] im Potentialbereich von -3.00 V und +2.90 V. Darin ist der 1. Scan und 5. Scan dargestellt. Als Arbeitselektrode wurde hierbei eine Aluminium-Elektrode der Firma *Methrom* verwendet. Das Ruhepotential lag bei -0.36 V. Scan 1 und Scan 5 sind im anodischen Bereich in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.395 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1) und  $+0.360 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 5). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.165 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1) und  $-0.111 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 5). In diesem Potentialbereich ist also sowohl im kathodischen als auch im anodischen Bereich eine leichte Passivierung an der Aluminium-Arbeitselektrode erkennbar. Bei -2.8 V und +1.3 V sind im gemessenen CV Abscheidungsreaktionen auf der Elektrodenoberfläche erkennbar, welche die Ursache der Passivierung sein könnten. Auffallend ist, dass beim Rückscan höhere Ströme fließen, als beim Hinscan, die mit steigender Zyklenzahl zunehmen. Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca. 2.6 V, die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca. -2.8 V.

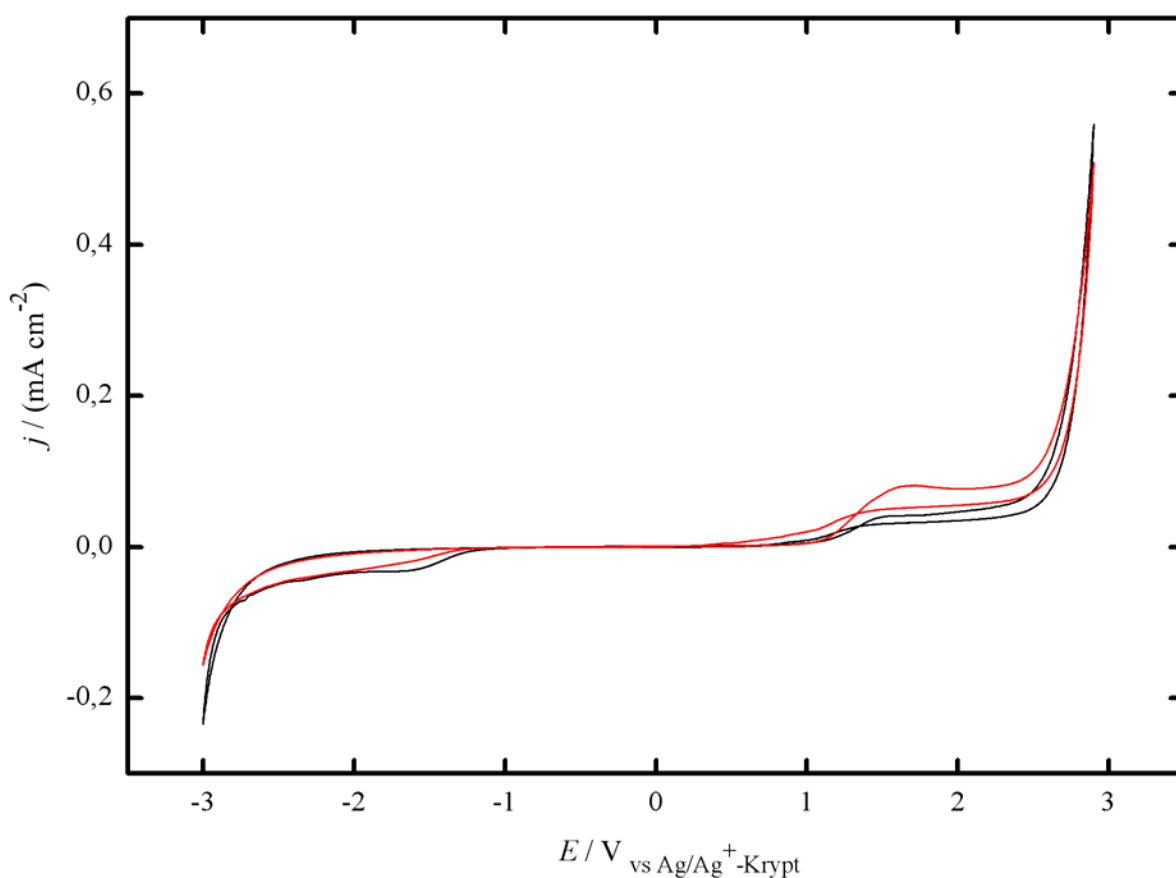


Abbildung 76. CV von [MTEA][TFAc] an Al (Potentialbereich: -2.55 V und 2.40 V), 1. Zyklus (schwarz) und 5. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 12.2.2 [EMP][TFAc]

#### CV an Glassy Carbon:

Abbildung 77 zeigt das Zyklovoltamogramm von [EMP][TFAc] im Potentialbereich von -1.80 V und +1.50 V („kleine Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 3. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei +0.18 V. Ab ca. +0.5 V ist ein Anstieg in oxidativer Richtung zu erkennen. Bei -0.4 V tritt ein kleiner oxidativer Peak auf. Bei -1.4 V ist eine leichte reduktive Schulter beobachtbar. Scan 1 und Scan 3 sind nicht deckungsgleich. Die Ströme an der kathodischen Grenze betragen  $-0.148 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $-0.140 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 4). An der anodischen Grenze betragen diese  $+0.438 \cdot 10^{-5}$  und  $+0.385 \cdot 10^{-5}$  A. Ähnlich wie bei [MTEA][TFAc] (vgl. Abb. 74) ist eine leichte Passivierung der Arbeitselektrode, sowohl im kathodischen, wie auch im anodischen Bereich erkennbar.

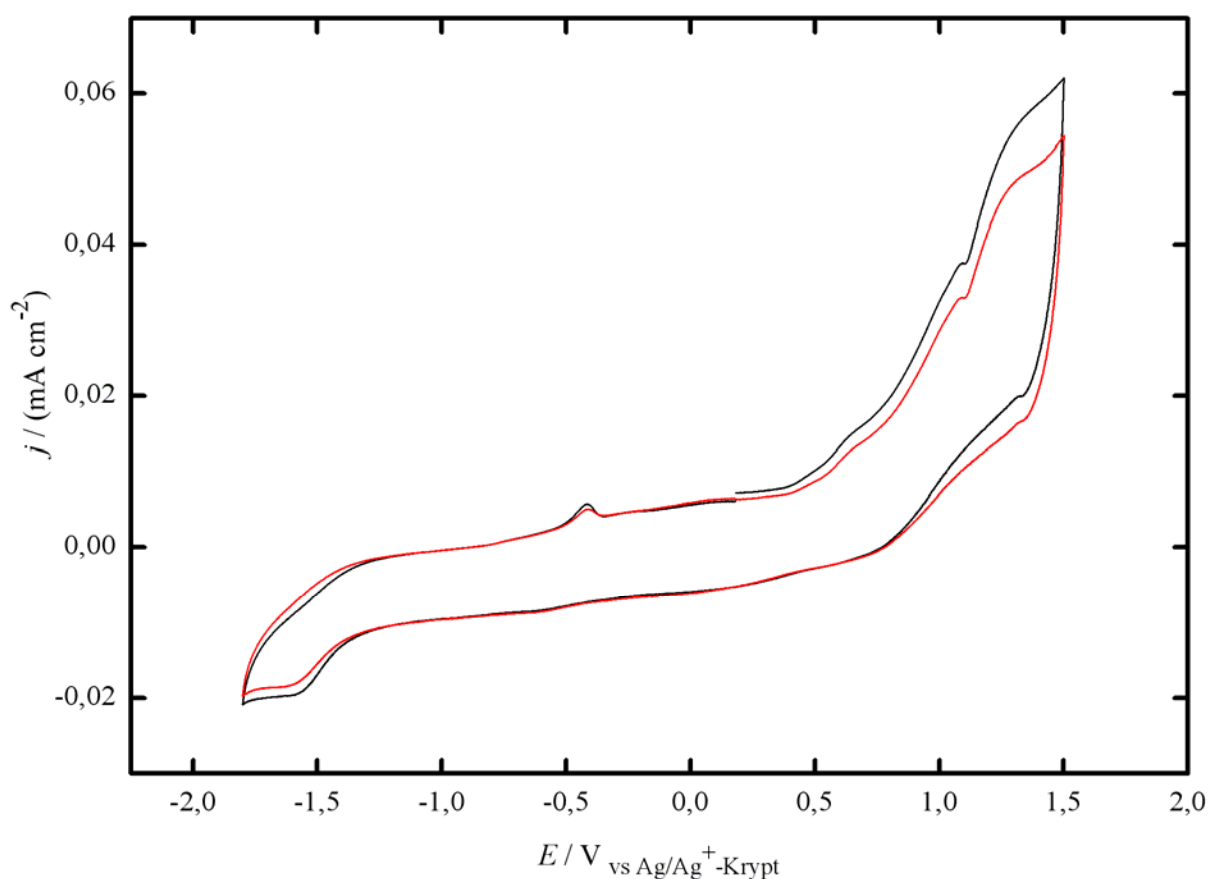


Abbildung 77. CV von [EMP][TFAc] an GC (Potentialbereich: -1.88 V und +1.53 V), 1. Zyklus (schwarz) und 3. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .



Abbildung 78 zeigt das Zyklovoltamogramm von [EMP][TFAc] im Potentialbereich von -2.50 V und +2.05 V („große Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 3. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei -0.41 V. Die Abweichung des Ruhepotentials vom vorherigen RP für [EMP][TFAc] („kleine Ströme“) resultiert daraus, dass diese Messungen mit derselben, also bereits belasteten Elektrolytlösung durchgeführt wurden. Auffallend ist, dass das RP im Gegensatz zu [MTEA][TFAc] nach Belastung abfällt. Scan 1 und Scan 3 sind sowohl im anodischen, als auch im kathodischen Bereich in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.323 \cdot 10^{-4}$  (Scan 1) und  $+0.307 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 3). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.136 \cdot 10^{-4}$  (Scan 1) und  $-0.131 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 3). In diesem Potentialbereich tritt also nur eine sehr geringe eine katodische bzw. anodische Passivierung an der Arbeitselektrode auf. Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca. 1.9 V, die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca. -2.2 V.

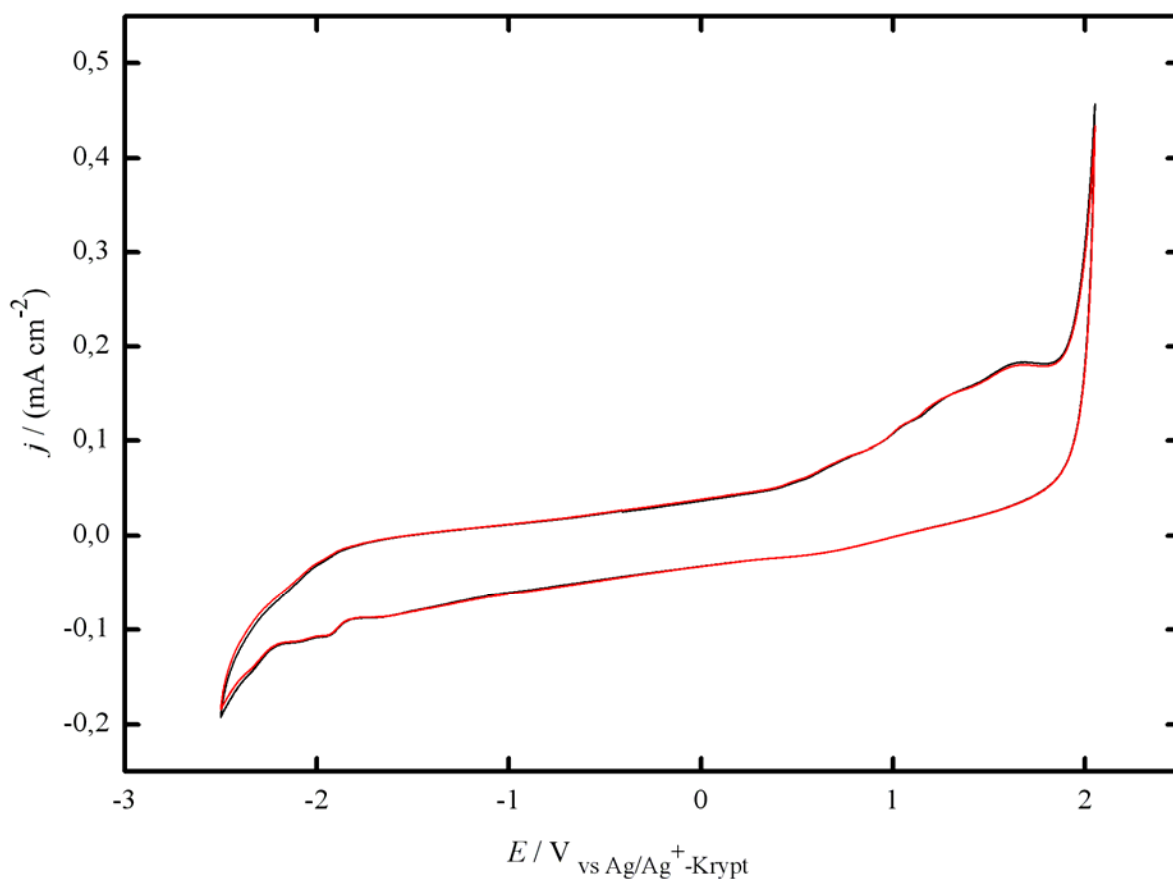


Abbildung 78. CV von [EMP][TFAc] an GC (Potentialbereich: -2.50 V und +2.05 V), 1. Zyklus (schwarz) und 3. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

CV an Aluminium:

Abbildung 79 zeigt das Zyklovoltamogramm von [EMP][TFAc] im Potentialbereich von -2.60 V und +2.55 V. Darin ist der 1. Scan und 5. Scan dargestellt. Als Arbeitselektrode wurde hierbei eine Aluminium-Elektrode der Firma *Methron* verwendet. Das Ruhepotential lag bei -0.20 V. Scan 1 und Scan 5 sind im anodischen Bereich deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen jeweils  $+0.364 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1, Scan 5). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.150 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 1, Scan 5). In diesem Potentialbereich treten also an der Aluminium-Arbeitselektrode im Gegensatz zu [MTEA][TFAc], bei welchen eine leichte Korrosionsreaktion beobachtet werden konnte (siehe 12.2.1), weder eine Korrosions- noch eine Passivierungsreaktion an der Aluminium-Arbeitselektrode auf. Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca. +2.2 V, die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca. -2.3 V.

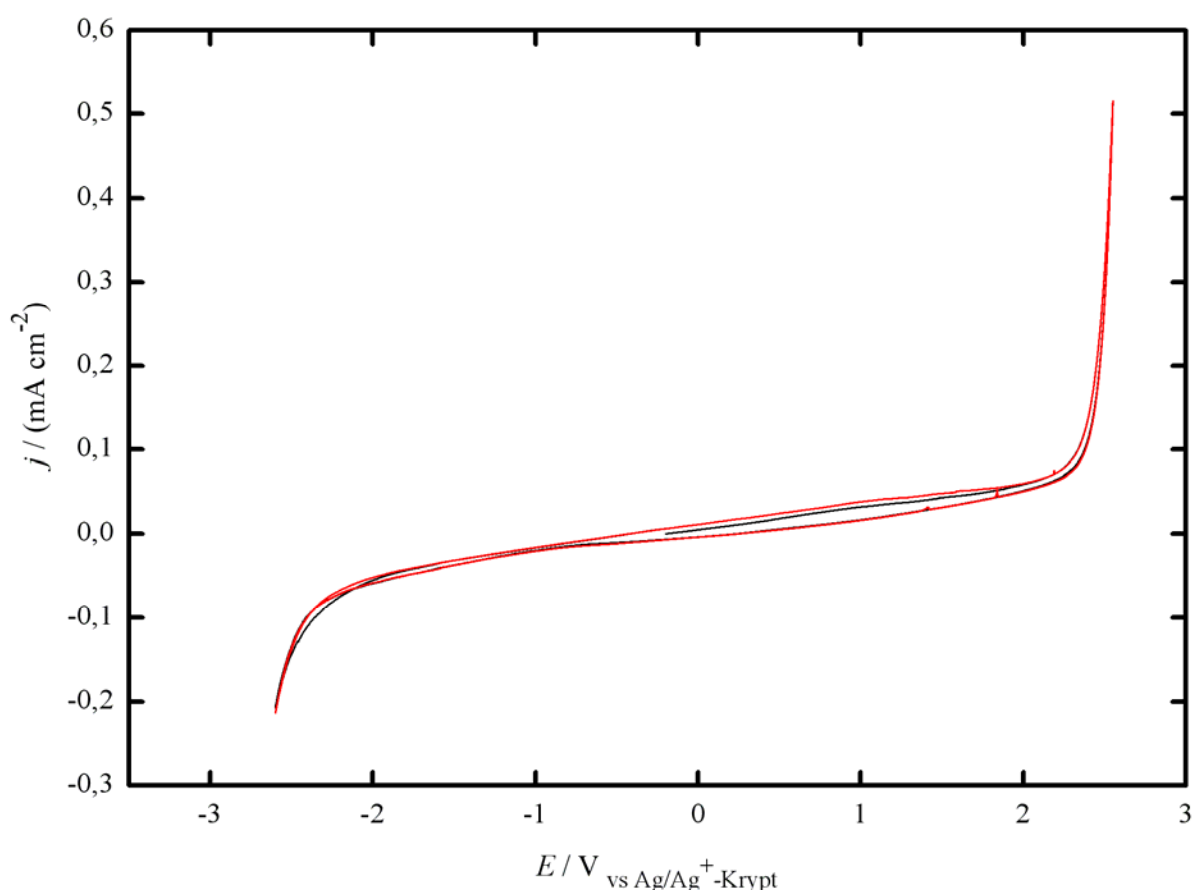


Abbildung 79. CV von [EMP][TFAc] an Al (Potentialbereich: -2.60 V und 2.55 V), 1. Zyklus (schwarz) und 5. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

## 12.3 Bewertung der Messergebnisse

### 12.3.1 Bewertung der Leitfähigkeitsmessungen

Die bei unterschiedlichen Temperaturen nach der Gleichung von Casteel-Amis berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der neu synthetisierten Elektrolyte, [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc], wie auch das von Jordan hergestellte N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat, ([DMP][TFAc]),<sup>[2]</sup> sind in Tabelle 64 zusammengefasst. Die Molalitätsmaxima, bei denen jeweils der Wert für  $\kappa_{\max}$  erreicht wird, sind für die jeweiligen Elektrolyte in Tabelle 65 zusammengefasst.

**Tabelle 64. Spezifische Leitfähigkeitsmaxima von [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc] und [DMP][TFAc]<sup>[2]</sup> (Casteel-Amis) in AN.**

	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-35 °C)
[MTEA][TFAc]	52.65 ± 0.20	41.31 ± 0.27	30.47 ± 0.07	21.14 ± 0.07
[EMP][TFAc]	56.16 ± 0.31	43.50 ± 0.14	32.25 ± 0.11	22.43 ± 0.13
[DMP][TFAc]	53.24 ± 0.28	41.68 ± 0.14	30.89 ± 0.07	21.18 ± 0.03

**Tabelle 65. Molalitätsmaxima bei  $\kappa_{\max}$  von [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc] und [DMP][TFAc]<sup>[2]</sup> (Casteel-Amis) in AN.**

	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (25 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (5 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-15 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-35 °C)
[MTEA][TFAc]	3.611 ± 0.079	3.169 ± 0.124	2.695 ± 0.030	2.267 ± 0.021
[EMP][TFAc]	4.342 ± 0.120	3.644 ± 0.073	3.039 ± 0.063	2.510 ± 0.058
[DMP][TFAc]	3.783 ± 0.116	3.375 ± 0.077	2.945 ± 0.046	2.430 ± 0.021

Tabelle 64 zeigt, dass die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima der „Trifluoracetate“ bei Temperaturen von 25 °C, 5 °C, -15 °C und -35 °C in der Reihenfolge [EMP][TFAc] > [DMP][TFAc] > [MTEA][TFAc] abnehmen, wobei  $\kappa_{\max}$  von [EMP][TFAc] bei 25 °C mit 56.16 mS cm<sup>-1</sup> 2.92 mS cm<sup>-1</sup> bzw. 3.51 mS cm<sup>-1</sup> über den Werten von [DMP][TFAc] bzw. [MTEA][TFAc], die sich bei allen Temperaturen sehr ähneln, liegen. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei -35 °C feststellen. Hierbei beträgt die Differenz des spezifischen Leitfähigkeitsmaximums von [EMP][TFAc] zu den  $\kappa_{\max}$  Werten von [DMP][TFAc] bzw. [MTEA][TFAc] 1.25 mS cm<sup>-1</sup> bzw. 1.29 mS cm<sup>-1</sup>. Auch die den  $\kappa_{\max}$  Werten entsprechenden

Werte für  $\mu$  nehmen in der Reihenfolge  $[\text{EMP}][\text{TFAc}] > [\text{DMP}][\text{TFAc}] > [\text{MTEA}][\text{TFAc}]$  ab. Der Grund für die oben genannten Reihenfolgen der spezifischen Leitfähigkeitsmaxima bzw. deren entsprechenden Molalitäten  $\mu$ , kann durch die Struktursymmetrie des Kations und dessen Ionengröße erklärt werden. So ist auffallend, dass die Symmetrie im cyclischen Dimethylpyrrolidinium-Kation im Falle von  $[\text{DMP}][\text{TFAc}]$  durch den Ersatz einer Methylgruppe durch eine Ethylgruppe gesenkt wurde, und dadurch Löslichkeit und Leitfähigkeit bei allen untersuchten Temperaturen erhöht werden konnte.  $[\text{DMP}][\text{TFAc}]$  erreicht bei allen untersuchten Temperaturen sowohl für  $\kappa_{\text{max}}$ , als auch für  $\mu$  geringfügig höhere Werte als  $[\text{MTEA}][\text{TFAc}]$ . Die Ursache hierfür ist vermutlich die geringere Kationengröße des cyclischen Pyrrolidiniumkations im Vergleich zum Methyltriethylammoniumkation, trotz dessen geringerer Kationensymmetrie.

### 12.3.2 Bewertung der CV - Messungen

Weder die CV-Messungen von [MTEA][TFAc], noch die von [EMP][TFAc] an GC bzw. an Al zeigen signifikante Nebenreaktionen, die auf Verunreinigungen schließen könnten. Die Ergebnisse der CV-Messungen der neu synthetisierten Elektrolyte, [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc], wie auch das von Jordan hergestellte N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat, ([DMP][TFAc]),<sup>[2]</sup> sind in den Tabellen 66 und 67 zusammengefasst.

**Tabelle 66. Ergebnisse der CV-Messungen an Glassy Carbon von [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc] und [DMP][TFAc]<sup>[2]</sup> in AN (1.2 m).**

	AE	RP / V	Spannungsgrenzen / V	Anodische Passivierung	Kathodische Passivierung	Anodische Korrosion	Kathodische Korrosion
[MTEA][TFAc]	GC	-0.42	-1.88 / +1.53	+	+	-	-
[MTEA][TFAc]	GC	+0.18	-2.55 / +2.40	+	++	-	-
[EMP][TFAc]	GC	+0.14	-1.80 / +1.50	+	+	-	-
[EMP][TFAc]	GC	-0.41	-2.50 / +2.05	+	+	-	-
[DMP][TFAc] <sup>a</sup>	GC	-0.19	-1.40 / +1.60	+	+	-	-

<sup>a</sup> Bei den Spannungsgrenzen von [DMP][TFAc] handelt es sich um Schätzungen, da diese nicht explizit in [2] angegeben wurden.

**Tabelle 67. Ergebnisse der CV-Messungen an Aluminium von [MTEA][TFAc], [EMP][TFAc] und [DMP][TFAc]<sup>[2]</sup> in AN (1.2 m).**

	AE	RP / V	Potentialbereich / V	Anodische Passivierung	Kathodische Passivierung	Anodische Korrosion	Kathodische Korrosion
[MTEA][TFAc]	Al	-0.36	-3.00 / +2.90	+	+	-	-
[EMP][TFAc]	Al	-0.20	-2.60 / +2.55	-	-	-	-
[DMP][TFAc] <sup>a</sup>	Al	-0.71	-0.80 / +1.50	+	+	-	-

<sup>a</sup> Bei den Spannungsgrenzen von [DMP][TFAc] handelt es sich um Schätzungen, da diese nicht explizit in [2] angegeben wurden.

Tabelle 66 zeigt, dass sowohl die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Trifluoracetate, [MTEA][TFAc] und [EMP][TFAc], als auch das von Jordan synthetisierte [DMP][TFAc]<sup>[2]</sup> an Glassy Carbon Passivierungsreaktionen zeigen, die im anodischen Bereich, sowohl für niedrige Ströme (Potentialbereich von -1.80 V bis +1.50 V), als auch für höhere Ströme (im Potentialbereich von -2.55 V bis + 2.40 V, gemessen für [MTEA][TFAc], und im Potentialbereich von -2.50 V bis 2.05 V, gemessen für [EMP][TFAc]) gering ausfallen. Im kathodischen Bereich zeigen alle drei Trifluoracetate ebenfalls Passivierungsreaktionen, die allerdings für [MTEA][TFAc] bei höheren Strömen vergleichsweise deutlich ausfallen.

Die an Aluminium durchgeführten CV-Messungen (vgl. Tabelle 67) zeigen sowohl für [MTEA][TFAc], als auch für [DMP][TFAc] leichte Passivierungsreaktionen im kathodischen, wie auch im anodischen Bereich, wohingegen [EMP][TFAc] weder passivierendes noch korrosives Verhalten an der Arbeitselektrode zeigt.

### 12.4 Literatur

- [1] F. Casteel, E. S. Amis, J. Chem. Eng. Data, 17 (1972), 55.
- [2] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).

## 13 Synthese der Tetrakis(trifluoracetato)-borate

### 13.1 Methyltriethylammonium-tetrakis(trifluoracetato)-borat,



Die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach dem unter 7.2.3 beschriebenen allgemeinen Syntheseweg für Tetrakis(trifluoracetato)-borate.<sup>[1]</sup>

#### Reaktionsgleichung:

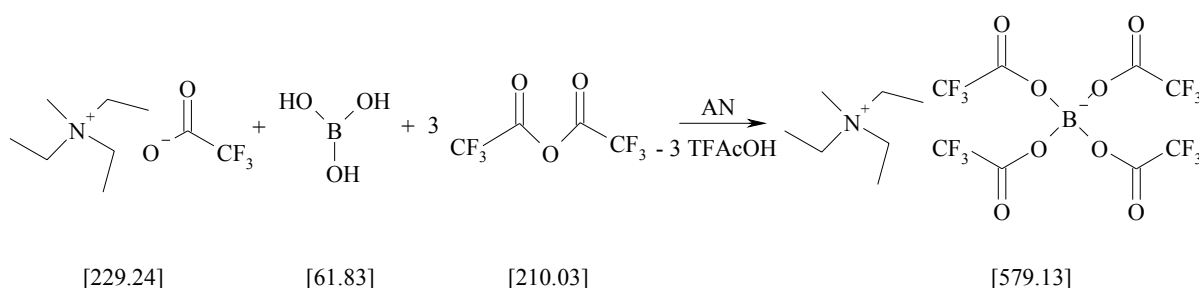


Abbildung 80. Syntheseweg zur Darstellung von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$ .

#### Durchführung:

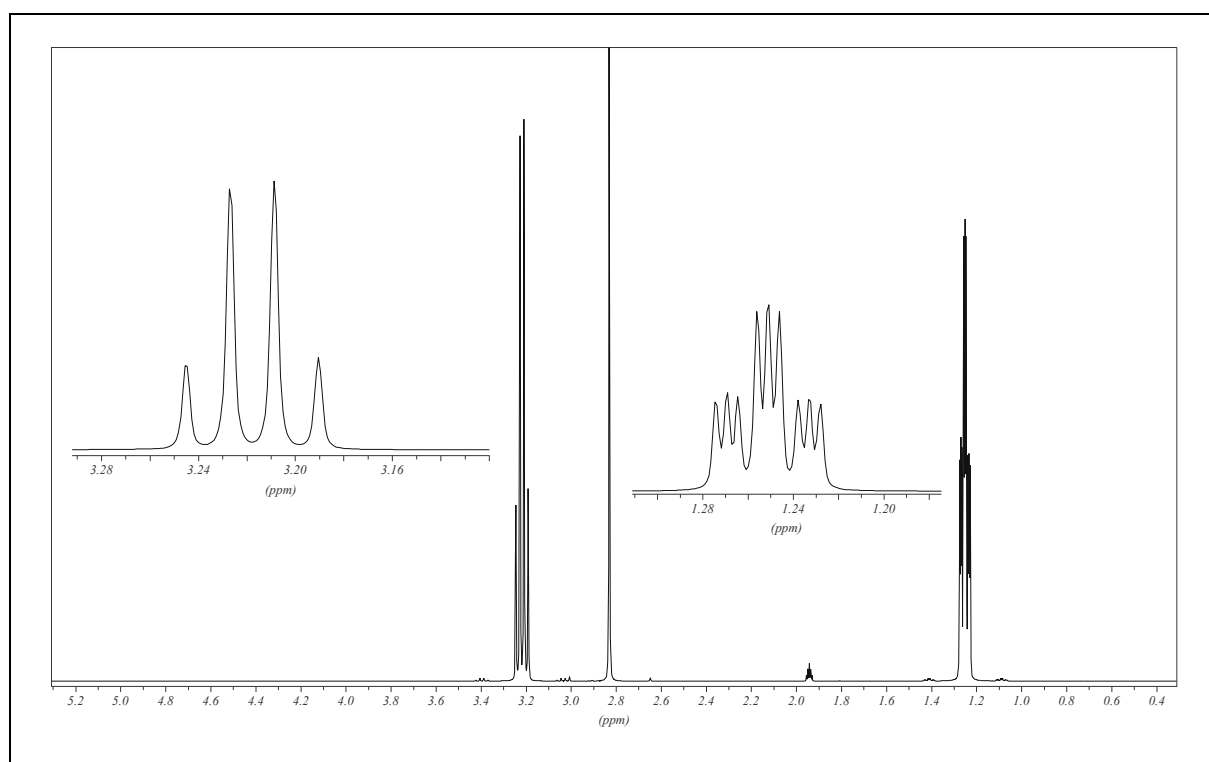
In einem 1000 mL Dreihalskolben werden 30.92 g (0.50 mol) Borsäure (Merck, p.a.) und 114.62 g (0.50 mol) Methyltriethylammoniumtrifluoracetat in 400 mL Dimethylcarbonat (DMC) vorgelegt. Daraufhin lässt man langsam 380 mL des Trifluoressigsäureanhydrids im Überschuss innerhalb von 5-6 h unter Eiskühlung zutropfen. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung langsam auf 80°C und lässt über Nacht rühren. Nach dem Erkalten wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung von DMC und Diethylether umkristallisiert. Auf diesem Wege erhält man klare, nadelförmige Kristalle.

#### Ausbeute:

250.55 g (0.433 mol, 86.6 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes (Schmp.: 132 °C).

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>Tabelle 68. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.22	q	7.3	6	$3 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$
2.82	s	-	3	N-CH <sub>3</sub>
1.25	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.0^{[2]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.2$	9	$3 \times \text{N-CH}_2\text{-CH}_3$

Abbildung 81. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>].

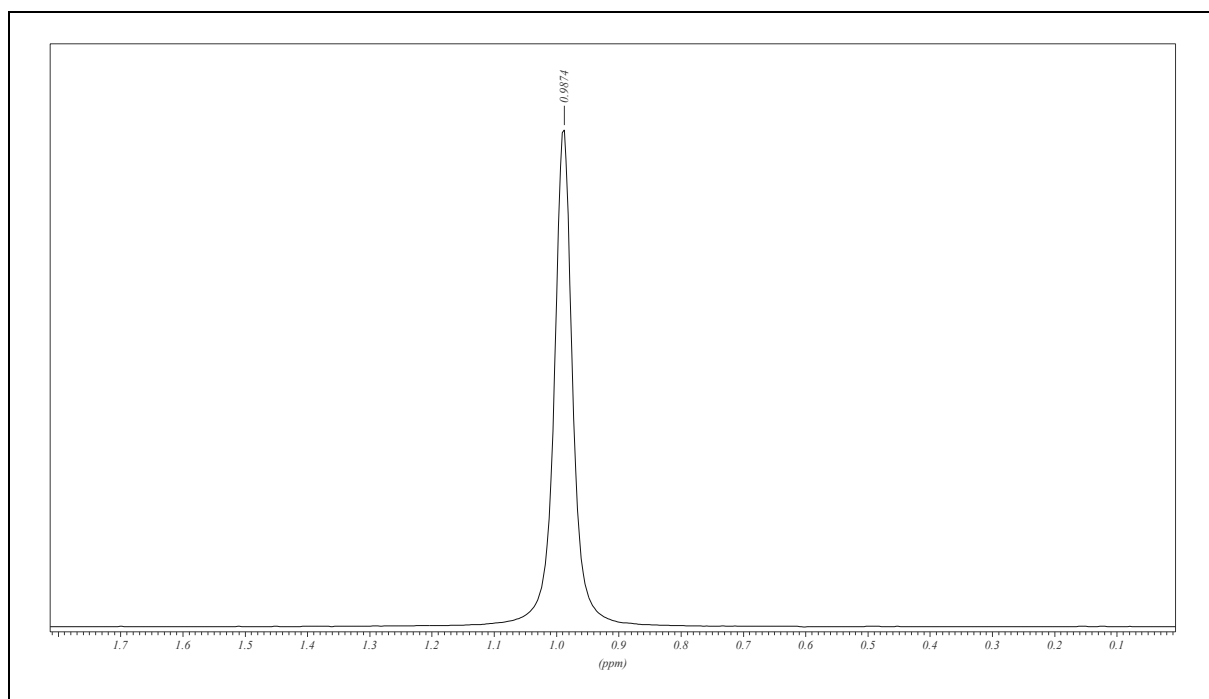


**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 69: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .

$\delta/\text{ppm}$	Multiplizität	$J/\text{Hz}$	dept	Zuordnung
155.0	q	$^2J_{\text{CF}} = 41.0$	0	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$
114.6	qq	$^1J_{\text{CF}} = 285.8$ $^1J_{\text{CF}} = 4.2$	0	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$
55.6	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.3$	dept -	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
46.1	t	$^1J_{\text{CN}} = 4.4$	dept +	N- $\text{CH}_3$
6.7	s	-	dept +	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

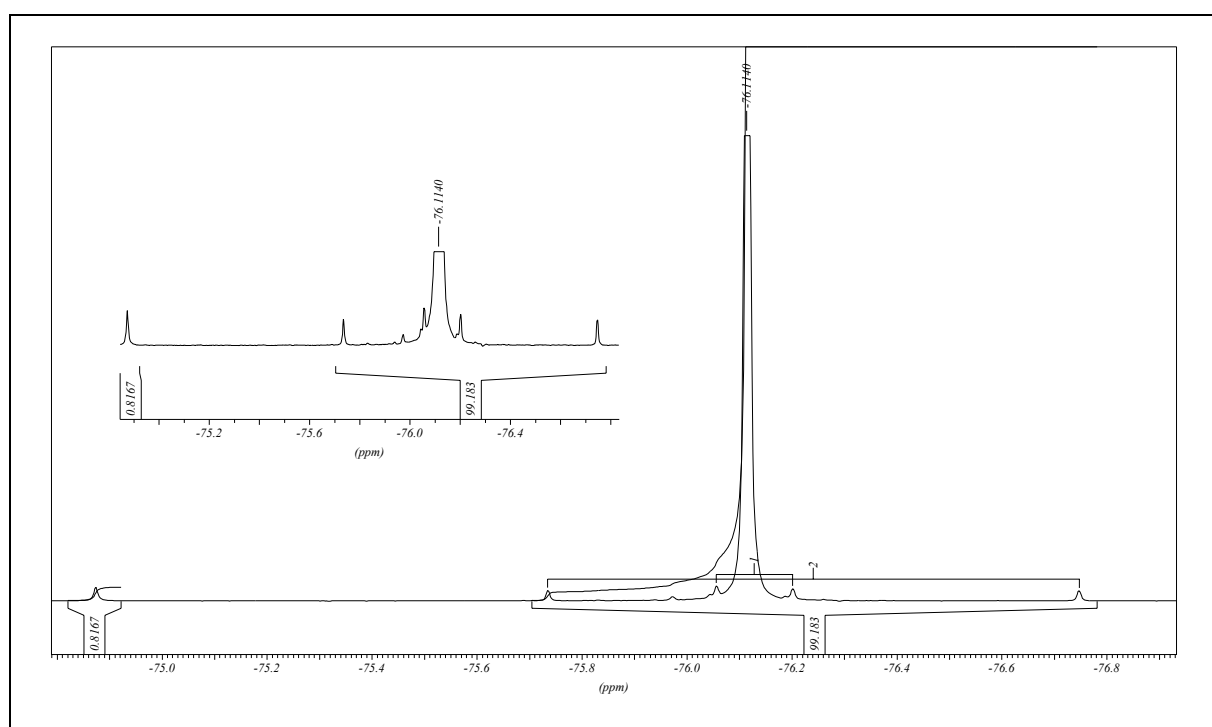
 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**200 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 70. Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .

$\delta/\text{ppm}$	Multiplizität	Zuordnung
1.0	s	$[\text{B}(\text{TFac})_4]^-$

Abbildung 82.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .

**$^{19}\text{F}$ -NMR:**200 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ **Tabelle 71: Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .**

$\delta$ / ppm	Multiplizität	Zuordnung
-76.1	s	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$

**Abbildung 83.  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .**

Auch hier lassen sich neben dem scharfen Signal Acetationen bei  $-76.1$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum noch zwei  $^{13}\text{C}$ -Satelliten erkennen, welche aufgrund der geringfügig anderen Entschirmung durch das  $^{13}\text{C}$ -Isotop, asymmetrisch um das scharfe Singulettsignal verteilt sind. Die Kopplungskonstanten betragen  $286.1$  Hz ( $\text{F-CF}_2$ ) bzw.  $41.0$  Hz ( $\text{F-CO}_2$ ). Zusätzlich erscheint im  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum noch ein Peak bei  $-75.5$  ppm, dessen Identität nicht ganz klar ist. Der Peak könnte von freiem, nicht umgesetzten  $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$  resultieren. Dagegen spricht aber, dass im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum keine zusätzlichen Peaks auftreten, die dem Trifluoracetat-Anion von  $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$  zugeordnet werden könnten. Aus der Integration erhält man einen prozentualen Anteil von  $0.8$  %. Bei dem von Jordan synthetisierten N, N-Dimethylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)borat ( $[\text{DMP}][\text{TFac}]$ ) trat der Peak ebenfalls bei  $-75.2$  ppm auf.<sup>[3]</sup>

#### Bewertung der NMR-Spektren:

Auch bei dem neu synthetisierten  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  zeigen die drei gemessenen Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) keine Verunreinigungen und lassen auf eine hohe Reinheit des neu synthetisierten Salzes schließen.

### 13.2 N, N-Ethyl-Methylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)-borat, [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]

Auch die Darstellung dieses Salzes erfolgte nach dem unter 7.2.3 beschriebenen allgemeinen Syntheseweg für Tetrakis(trifluoracetato)-borate.<sup>[1]</sup>

#### Reaktionsgleichung:

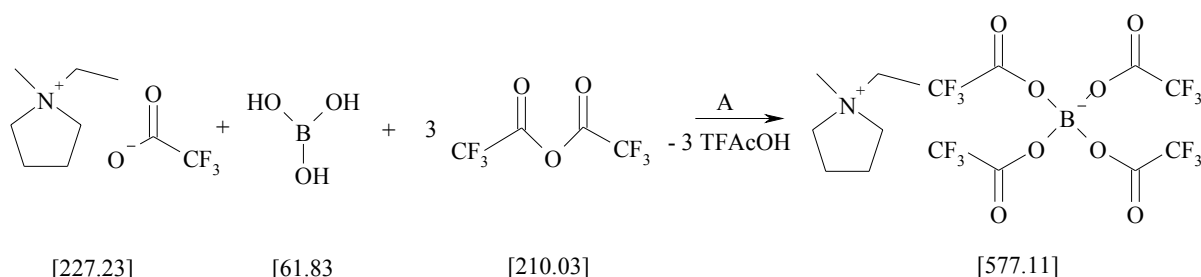


Abbildung 84. Syntheseweg zur Darstellung von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>].

#### Durchführung:

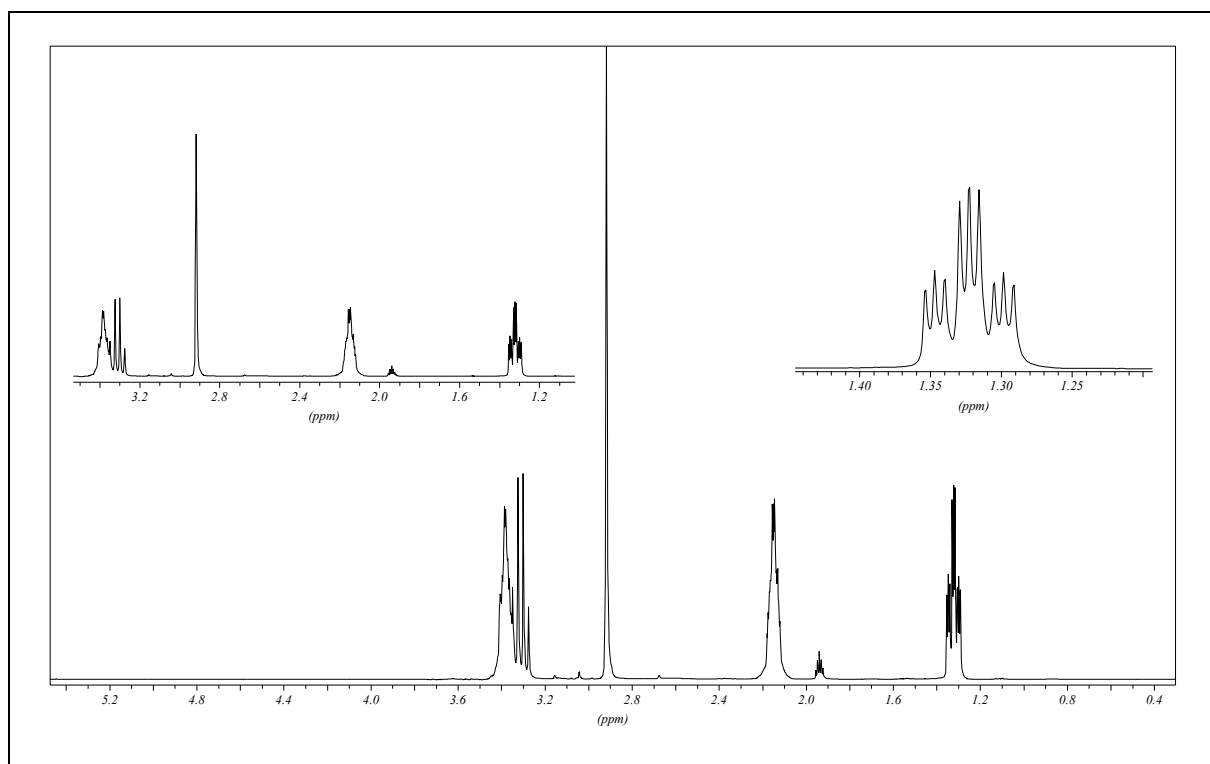
In einem 1000 mL Dreihalskolben werden 30.92 g (0.50 mol) Borsäure (Merck, p.a.) und 113.62 mL (0.50 mol) N, N-Ethyl-Methylpyrrolidiniumtrifluoracetat in 400 mL Dimethylcarbonat (DMC) vorgelegt. Daraufhin lässt man langsam 228.11 mL (1.64 mol) des Trifluoressigsäureanhydrids im Überschuss innerhalb von 5-6 h unter Eiskühlung zutropfen. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung langsam auf 80°C und lässt über Nacht rühren. Nach dem Erkalten, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Rohprodukt wird aus einer Mischung von DMC und Diethylether umkristallisiert.

#### Ausbeute:

229.63 g (0.398 mol, 79.6 %) eines farblosen, kristallinen Feststoffes (Schmp.: 128 °C).

Analytik:**<sup>1</sup>H-NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril-d<sub>3</sub>Tabelle 72. Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>].

$\delta$ / ppm	Multiplizität	$J$ / Hz	Integral	Zuordnung
3.39	m	-	4	$\alpha$ - CH <sub>2</sub>
3.31	q	7.3	2	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
2.92	s	-	3	N-CH <sub>3</sub>
2.15	m	-	4	$\beta$ - CH <sub>2</sub>
1.32	tt	$^3J_{\text{HN}} = 2.1^{[2]}$ $^3J_{\text{HH}} = 7.3$	3	N-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>

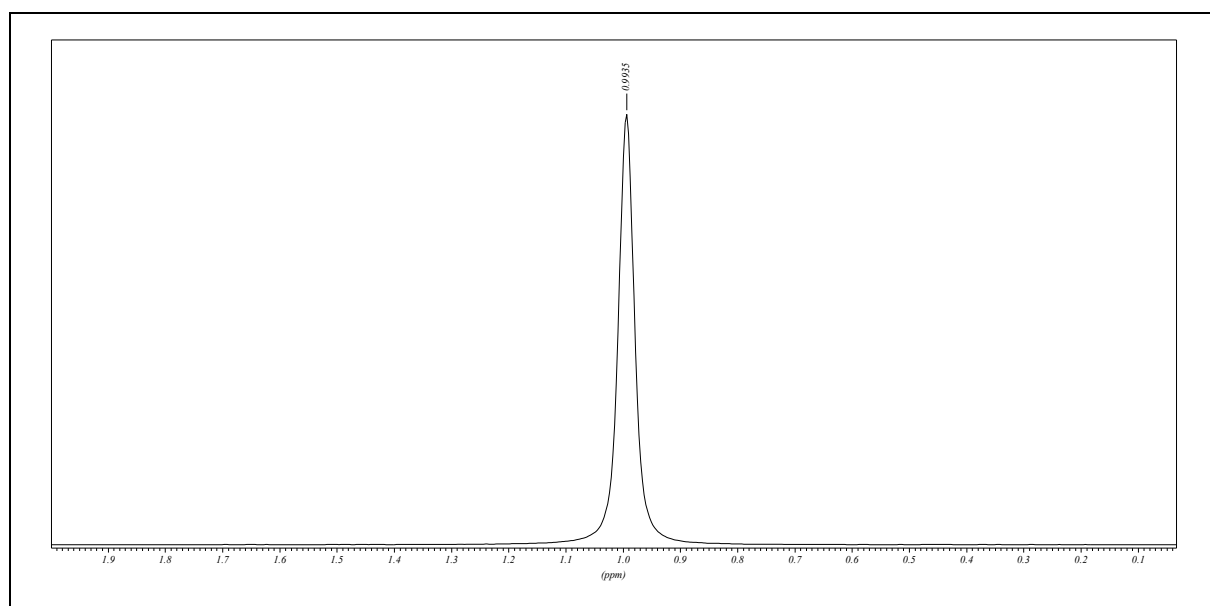
Abbildung 85. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>].

**$^{13}\text{C}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 73: Auswertung des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$ .

$\delta / \text{ppm}$	Multiplizität	$J / \text{Hz}$	dept	Zuordnung
155.1	q	$^2J_{\text{CF}} = 41.0$	0	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$
114.7	qq	$^1J_{\text{CF}} = 285.8$ $^1J_{\text{CF}} = 4.2$	0	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$
63.6	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.3$	dept -	$\alpha$ - $\text{CH}_2$
59.3	t	$^1J_{\text{CN}} = 3.3$	dept -	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$
47.4	t	$^1J_{\text{CN}} = 4.1$	dept +	N- $\text{CH}_3$
21.1	s	-	dept -	$\beta$ - $\text{CH}_2$
8.2	s	-	dept +	N- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$

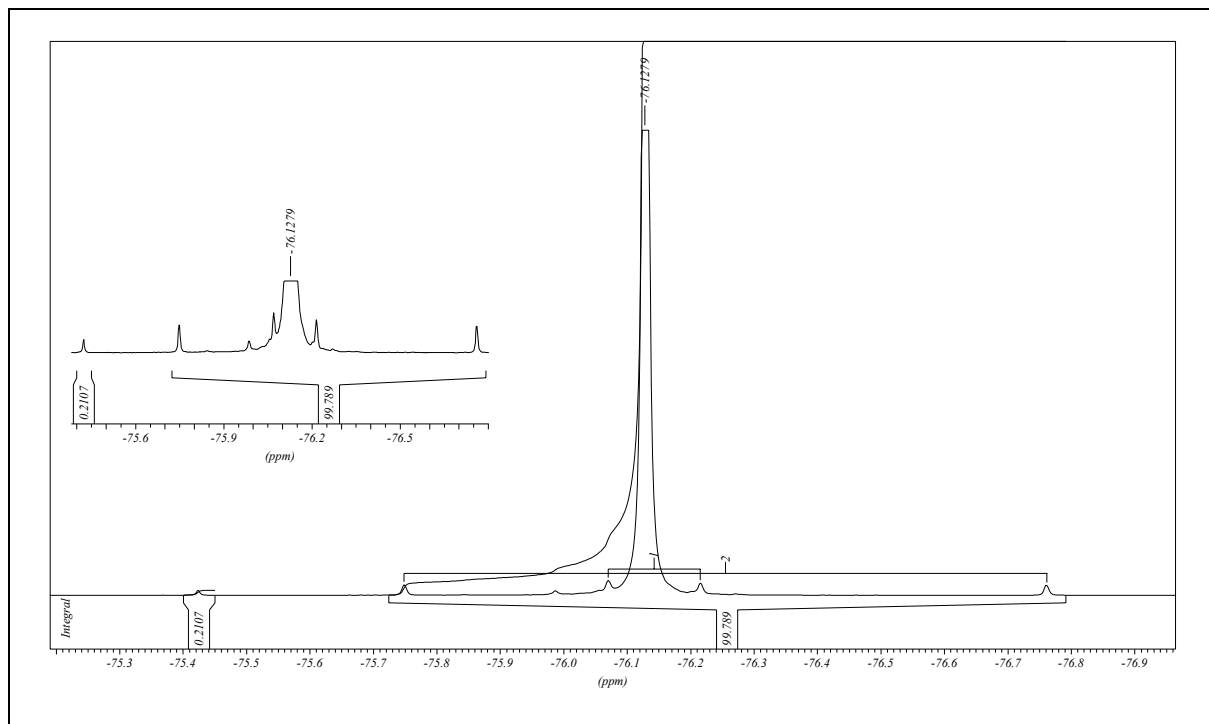
 **$^{11}\text{B}$ -NMR:**100 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ Tabelle 74. Auswertung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$ .

$\delta / \text{ppm}$	Multiplizität	Zuordnung
1.0	s	$[\text{B}(\text{Tfac})_4]^-$

Abbildung 86.  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$ .

**$^{19}\text{F}$ -NMR:**200 mg in 0.8 mL Acetonitril- $\text{d}_3$ :**Tabelle 75:** Auswertung des  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .

$\delta/\text{ppm}$	Multiplizität	Zuordnung
-76.1	s	$[\text{B}(\text{CF}_3\text{-COO})_4]^-$

**Abbildung 87.**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ .

Ähnlich der  $^{19}\text{F}$ -NMR Messung von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  lassen sich auch hier neben dem scharfen Signal Acetationen bei  $-76.2$  ppm im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum noch zwei  $^{13}\text{C}$ -Satelliten erkennen, welche aufgrund der geringfügig anderen Entschirmung durch das  $^{13}\text{C}$ -Isotop, asymmetrisch um das scharfe Singulettsignal verteilt sind. Die Kopplungskonstanten betragen 286.1 Hz ( $\text{F-CF}_2$ ) bzw. 41.0 Hz ( $\text{F-CO}_2$ ). Zusätzlich erscheint auch hier im  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektrum noch ein Peak bei  $-75.4$  ppm, dessen Identität nicht ganz klar ist. Der prozentuale Anteil beträgt hier 0.2 %.

Bewertung der NMR-Spektren:

Auch bei dem neu synthetisierten  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  zeigen die drei gemessenen Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) keine Verunreinigungen und lassen auf eine hohe Reinheit des neu synthetisierten Salzes schließen.

### 13.3 Literatur

- [1] J. Arai, I. Higashiibaraki-gun, H. Katayama, M. Kobayashi, I. Hitachiota-shi, H. Yamaguchi, S. Souka-shi, H. Takahashi, S. Souka-shi, M. Kato, S. Souka-shi  
European Patent A2 1197494 (2002).
- [2] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie,  
5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- [3] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).



## 14 Elektrochemische Messungen an den Tetrakis(trifluoracetato)- boraten

### 14.1 Leitfähigkeitsmessungen

#### 14.1.1 [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>]

##### Durchführung der Messungen:

Die Leitfähigkeit von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] wurde bei verschiedenen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril (für [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] => 3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m) temperaturabhängig (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

##### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 76 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 77 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 88 dargestellt.

Tabelle 76. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_{\text{T}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	30.45	21.83	14.04	7.53
3.0	34.94	26.28	18.13	10.88
2.4	36.00	27.56	19.51	12.19
1.8	34.51	27.48	20.58	14.04
1.2	29.95	24.27	18.64	13.21
0.6	19.50	16.09	12.68	9.35

Tabelle 77. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$35.80 \pm 0.38$	$27.92 \pm 0.37$	$20.60 \pm 0.35$	$14.05 \pm 0.31$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.245 \pm 0.050$	$2.038 \pm 0.043$	$1.815 \pm 0.040$	$1.575 \pm 0.042$
$a$	$1.0595 \pm 0.0673$	$1.0937 \pm 0.0766$	$1.1423 \pm 0.0927$	$1.2187 \pm 0.1188$

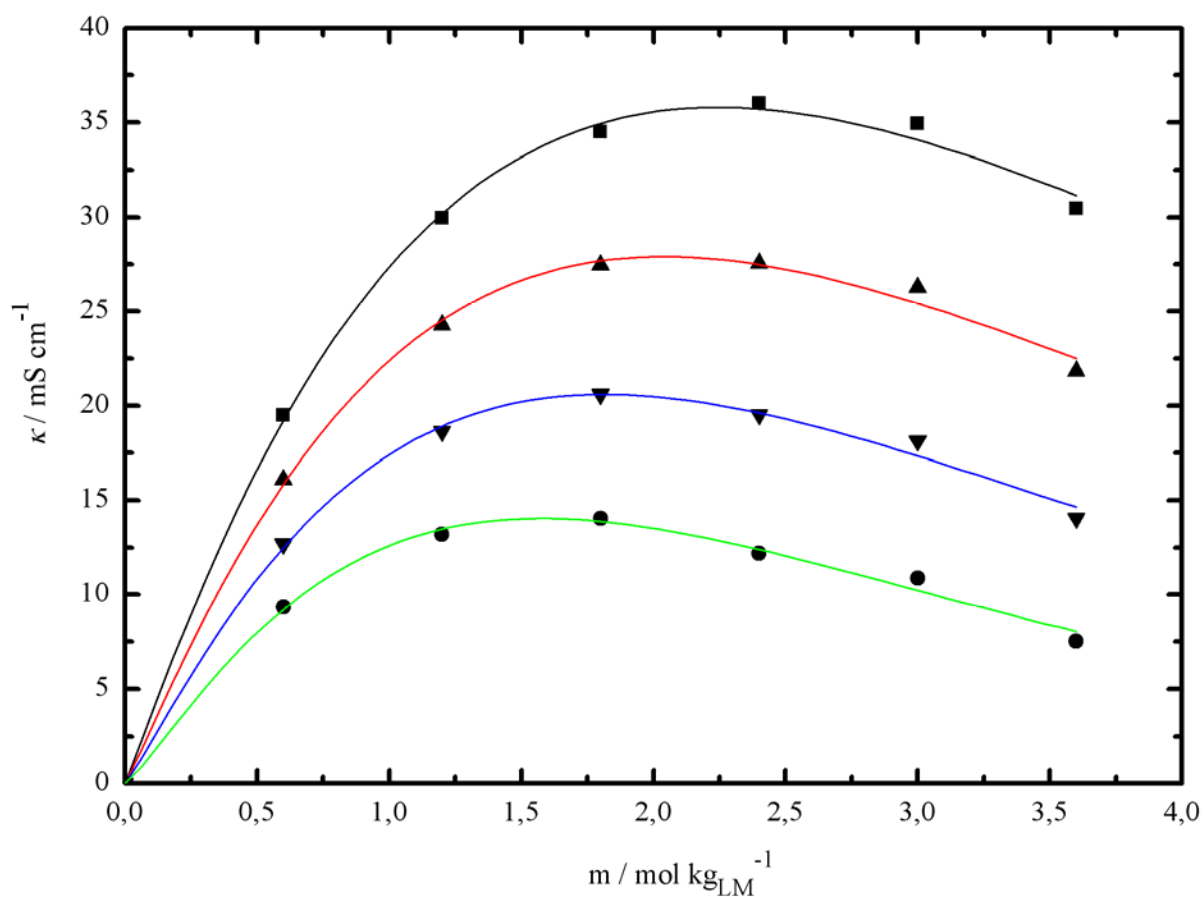


Abbildung 88. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

### 14.1.2 [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]

#### Durchführung der Messungen:

Die Leitfähigkeit von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] wurde bei verschiedenen Konzentrationen (Molalitäten) in Acetonitril (für [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] => 3.6 m, 3.0 m, 2.4 m, 1.8 m, 1.2 m, 0.6 m) temperaturabhängig (25 °C, 5 °C, -15 °C, -35 °C) vermessen.

#### Messergebnisse:

Die Messergebnisse sind in Tabelle 78 aufgelistet. Die Leitfähigkeitsmesswerte wurden mit der Gleichung von Casteel-Amis gefittet.<sup>[1]</sup> Die Fitparameter sind in Tabelle 79 zusammengefasst. Eine Auftragung von  $\kappa$  gegen  $m$  mit den dazugehörigen Fitkurven ist in Abbildung 89 dargestellt.

Tabelle 78. Spezifische Leitfähigkeitsmesswerte von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] bei verschiedenen Temperaturen.

$m / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_T / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (-35 °C)
3.6	31.84	22.96	14.88	8.10
3.0	35.98	27.08	18.69	11.22
2.4	37.43	28.98	20.84	13.35
1.8	35.86	28.54	21.34	14.53
1.2	32.62	26.33	20.10	14.12
0.6	21.39	17.66	13.92	10.25

Tabelle 79. Fitparameter (Casteel-Amis-Fit) von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] in AN.

	25 °C	5 °C	-15 °C	-35 °C
$\kappa_{\text{max}} / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$	$37.31 \pm 0.37$	$29.26 \pm 0.32$	$21.70 \pm 0.29$	$14.86 \pm 0.25$
$\mu / \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$2.188 \pm 0.046$	$1.987 \pm 0.036$	$1.775 \pm 0.032$	$1.550 \pm 0.033$
$a$	$0.9767 \pm 0.0594$	$1.0175 \pm 0.0622$	$1.0714 \pm 0.0708$	$1.1482 \pm 0.0893$

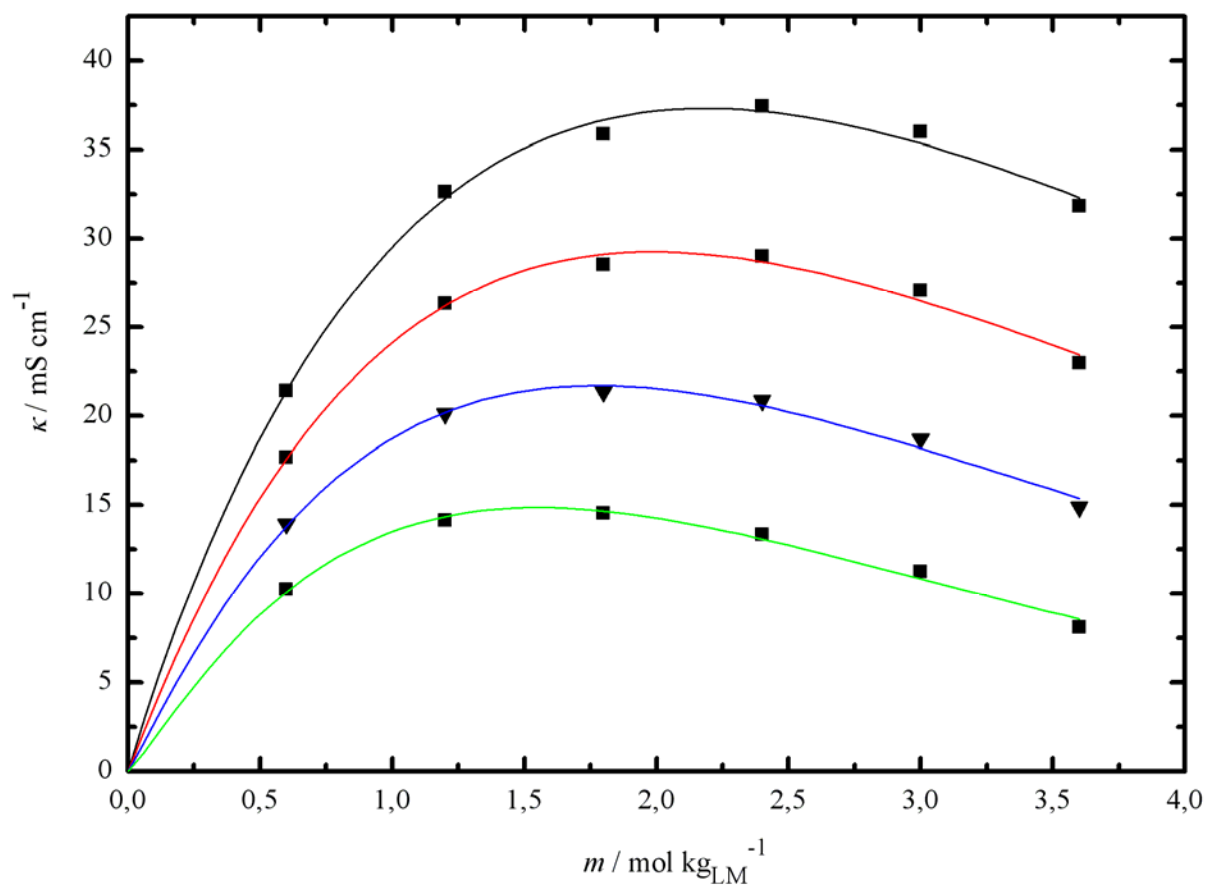


Abbildung 89. Spezifische Leitfähigkeiten  $\kappa_T$  vs. Molalität  $m$  von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  in AN,  $\kappa = f(m)$ :

■: 25 °C; ▲: 5 °C; ▼: -15 °C; ●: -35 °C.

## 14.2 CV – Messungen

Die elektrochemische Stabilität der neu hergestellten Salze, [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] und [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>], wurden zykelvoltammetrisch bestimmt. Es wurde dieselbe Messanordnung wie in Kapitel 10.1.1.3 verwendet. Als Arbeitselektroden wurden Glassy Carbon und Aluminium der Firma Methrom verwendet.

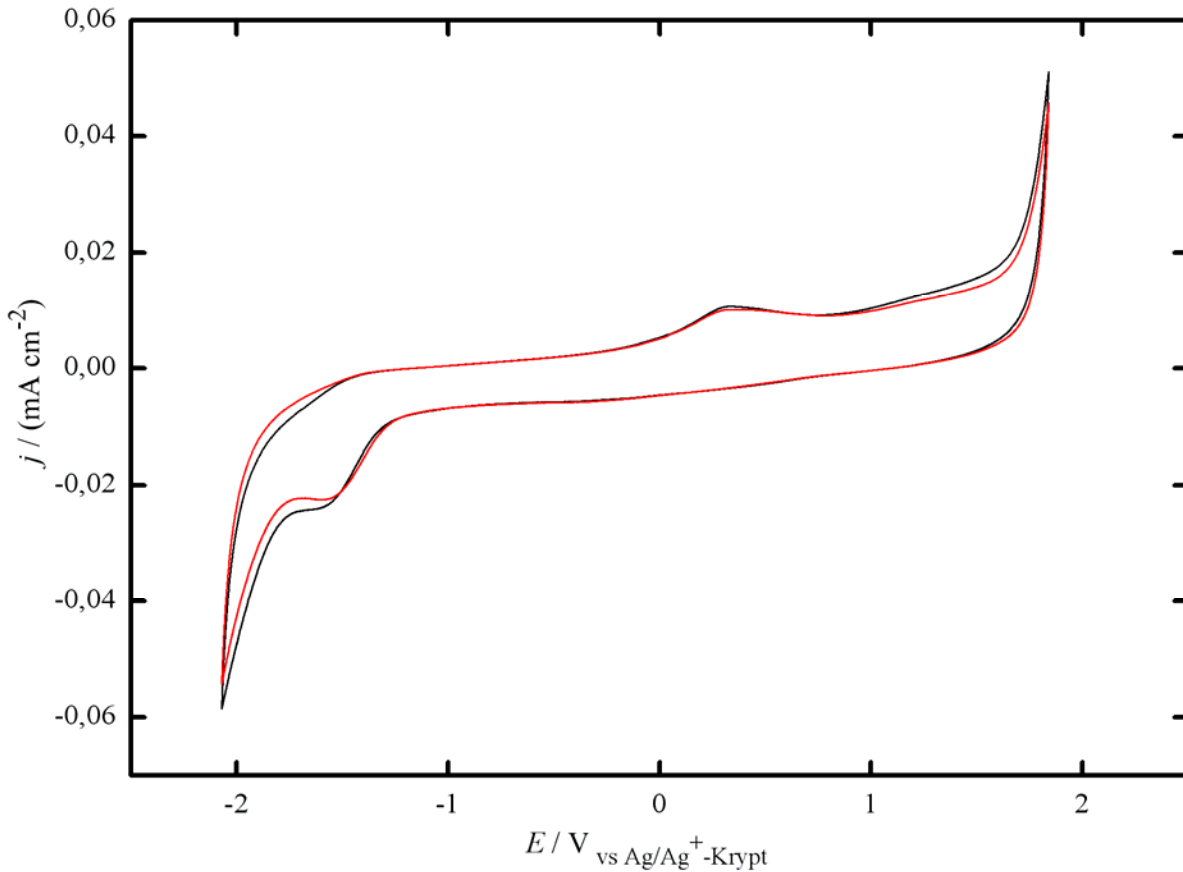
Ähnlich wie bei den „Trifluoracetaten“ wurden zunächst jeweils Grundstrommessungen bei relativ „kleinen“ Strömen („kleine Spannungsgrenzen“) durchgeführt (vgl. Kapitel 12.2). Anschließend wurde dann die Spannungsstabilität der Salze bei „größeren“ Strömen und somit größeren Spannungsbereichen bestimmt.

Die Vorschubgeschwindigkeiten betrugen 5 mV s<sup>-1</sup> (kleine Spannungsgrenzen) bzw. 50 mV s<sup>-1</sup> (große Spannungsgrenzen). Bei allen Messungen wurde zunächst in anodischer Richtung gemessen. Es wurden jeweils mehrere Zyklen gefahren.

### 14.2.1 [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>]

#### CV an Glassy Carbon:

Abbildung 90 zeigt das Zykelvoltamogramm von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] im Potentialbereich von -2.07 V und +1.84 V („kleine Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 4. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei +0.04 V. Ab ca. +1.7 V ist ein Anstieg in oxidativer Richtung zu erkennen. Bei +0.20 V ist ein kleiner oxidativer Peak zu beobachten. Bei -1.3 V ist eine leichte reduktive Schulter ersichtlich, die dann ab -2.07 V in einen deutlichen Reduktionspeak übergeht. Scan 1 und Scan 4 sind in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der kathodischen Grenze betragen  $-0.411 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $-0.382 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 4). An der anodische Grenze betragen diese  $+0.361 \cdot 10^{-5}$  und  $+0.323 \cdot 10^{-5}$  A. In diesem Potentialbereich tritt also eine geringe Passivierung, sowohl im kathodischen Bereich, wie auch im anodischen Bereich, an der Arbeitselektrode auf.



**Abbildung 90.** CV von  $[MTEA][B(TFAc)_4]$  an GC (Potentialbereich:  $-2.07$  V und  $+1.84$  V), 1. Zyklus (schwarz) und 4. Zyklus (rot). CE: Pt, REF:  $Ag/Ag^+$ -Krypt;  $1.2$  m;  $\nu = 5$   $mV s^{-1}$ .

Abbildung 91 zeigt das Zyklovoltamogramm von  $[MTEA][B(TFAc)_4]$  im Potentialbereich von  $-2.70$  V und  $+2.60$  V („große Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 5. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei  $+0.52$  V. Die Abweichung des Ruhepotentials vom vorherigen RP für  $[MTEA][B(TFAc)_4]$  („kleine Ströme“) resultiert daraus, dass diese Messungen mit derselben, also bereits belasteten Elektrolytlösung durchgeführt wurden. Ähnlich zu  $[MTEA][TFAc]$  steigt das RP nach Belastung an, was den nutzbaren Spannungsbereich im Kondensator einschränken könnte vgl. Kapitel 12.2). Scan 1 und Scan 5 sind im anodischen Bereich in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.742 \cdot 10^{-4}$  (Scan 1) und  $+0.767 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 4). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.581 \cdot 10^{-4}$  (Scan 1) und  $-0.591 \cdot 10^{-4}$  A (Scan 4). In diesem Potentialbereich treten also im kathodischen, wie auch im anodischen Bereich geringe Korrosionsreaktionen an der Arbeitselektrode auf. Die anodische Zersetzungreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca.  $2.0$  V, die endgültige kathodische Zersetzungsreaktion bei ca.  $-2.5$  V. Im Bereich zwischen  $+0.40$  V und  $+1.0$  V ist eine schwache zusätzliche oxidative Schulter zu beobachten. Im Bereich von  $-1.5$  V und  $-2.3$

V treten schwache, zusätzliche reduktive Schulter auf, die dann ab -2.4 V in einen deutlichen Reduktionspeak übergehen.

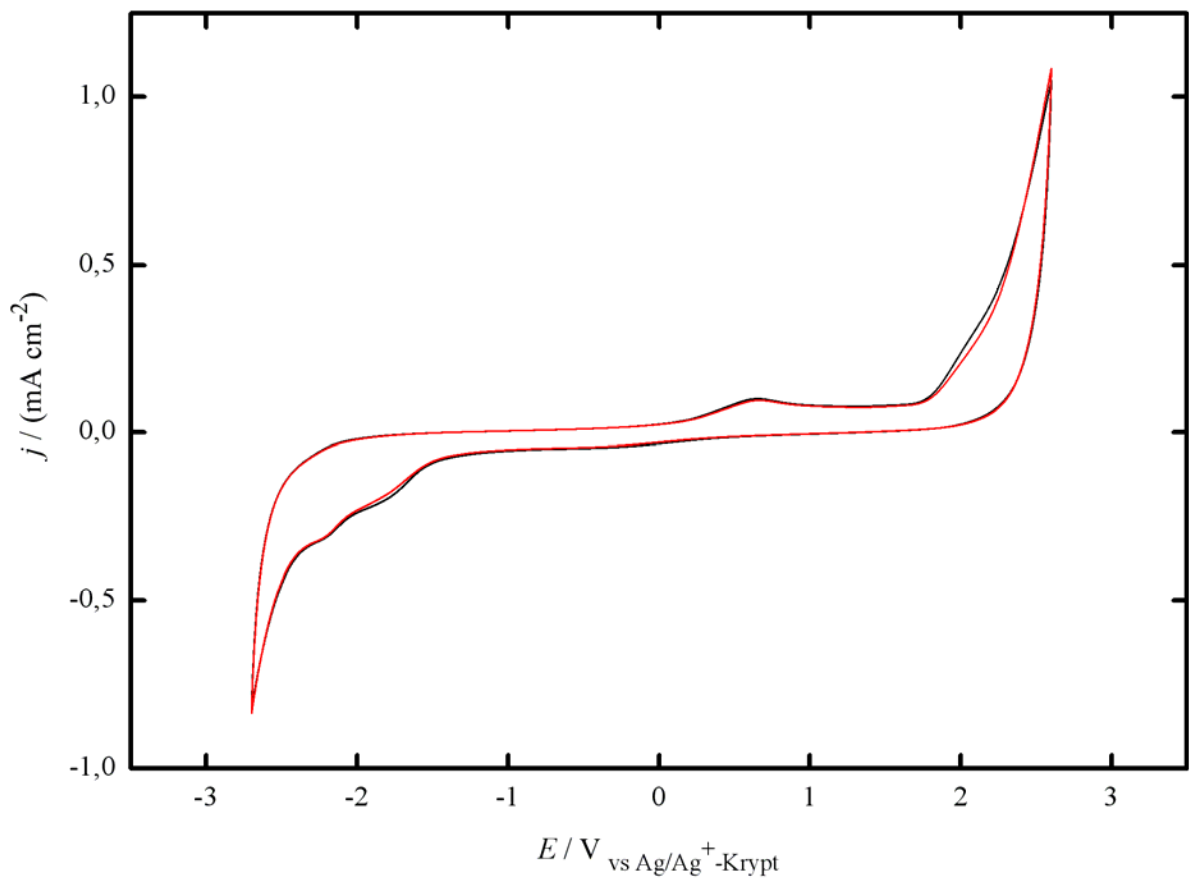
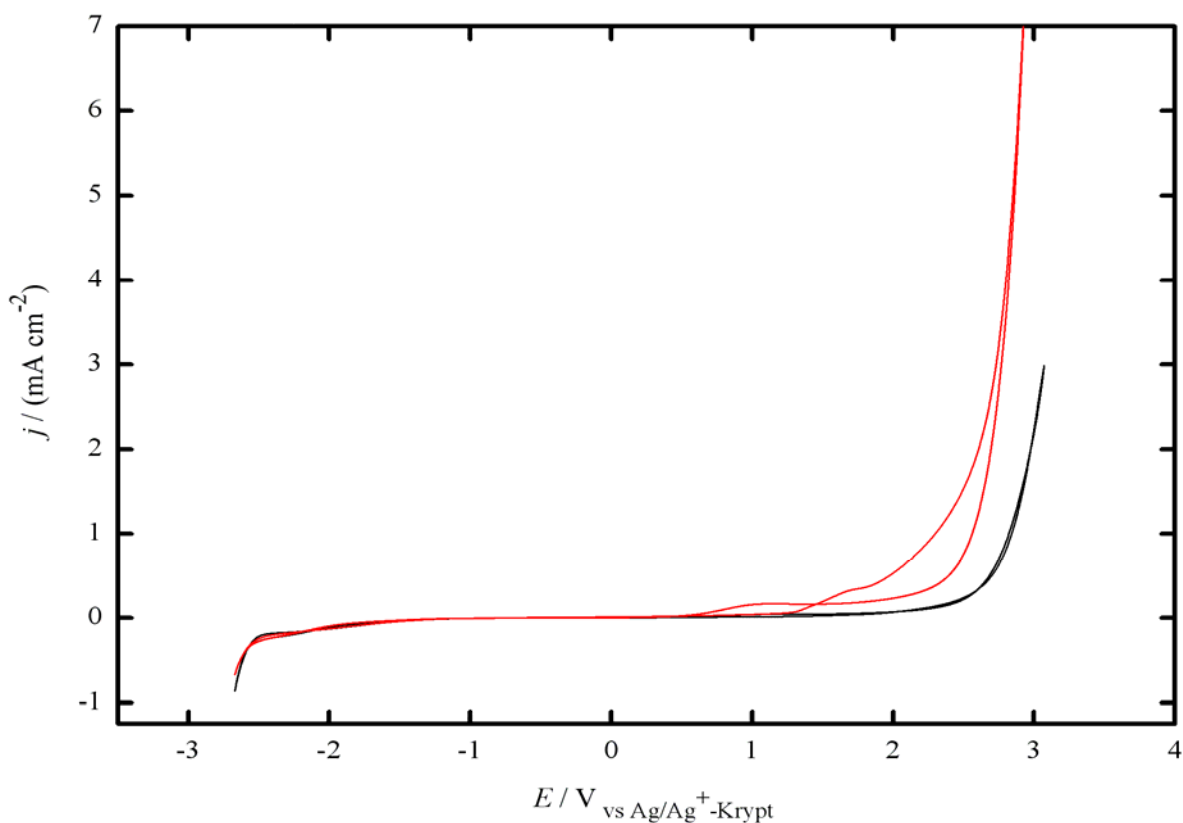


Abbildung 91. CV von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  an GC (Potentialbereich: -2.70 V und 2.60 V), 1. Zyklus (schwarz) und 4. Zyklus (rot). CE: Pt, REF:  $\text{Ag/Ag}^+\text{-Krypt}$ ; 1.2 m;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

CV an Aluminium:

Abbildung 92 zeigt das Zyklovoltamogramm von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im Potentialbereich von  $-2.67 \text{ V}$  und  $+3.07 \text{ V}$ . Darin sind der 1. Scan und 6. Scan dargestellt. Als Arbeitselektrode wurde eine Aluminium-Elektrode der Firma *Methrom* verwendet. Das Ruhepotential lag bei  $-0.22 \text{ V}$ . Während im anodischen Bereich eine sehr starke Korrosionsreaktion erkennbar ist, tritt im kathodischen Bereich eine verhältnismäßig leichte Passivierungsreaktion auf. Der Ursache für die kathodische Passivierung könnte die bei  $+1.5 \text{ V}$  und  $-2.1 \text{ V}$  auftretenden Abscheidungsreaktionen sein. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.211 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  (Scan 1) und  $+0.998 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  (Scan 6). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.613 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 1) und  $-0.476 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 6). Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca.  $+2.7 \text{ V}$ , die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca.  $-2.5 \text{ V}$ . Interessant ist, dass mit zunehmenden CV-Zyklen und zunehmender anodischer Korrosion die anodische Zersetzungsreaktion in Richtung  $+2.4 \text{ V}$  verschiebt. Auffallend ist auch, dass beim Rückscan bei vergleichbaren Spannungen höhere Ströme fließen, als beim Hinscan. Diese nehmen mit steigender Zyklenzahl im anodischen Bereich stark zu (vgl. CV an Al von  $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ , Abb. 12.2.1).



**Abbildung 92.** CV von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  an Al (Potentialbereich:  $-2.67 \text{ V}$  und  $3.07 \text{ V}$ ), 1. Zyklus (schwarz) und 6. Zyklus (rot). CE: Pt, REF:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Krypt;  $1.2 \text{ m}$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .



### 14.2.2 [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]

#### CV an Glassy Carbon:

Abbildung 93 zeigt das Zyklovoltamogramm von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] im Potentialbereich von -1.35 V und +2.19 V („kleine Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 3. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei +0.42 V. Ab ca. +1.7 V ist ein Anstieg in oxidativer Richtung zu erkennen. Ab -1.0 V beginnt eine kathodische Reduktion, die mit zunehmender Zyklendauer stark abnimmt, was auf eine kathodische Passivierung der Arbeitselektrode hindeutet. Die Ströme an der kathodischen Grenze betragen  $-0.368 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $-0.172 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 3). An der anodische Grenze betragen diese  $+0.325 \cdot 10^{-5}$  (Scan 1) und  $+0.296 \cdot 10^{-5}$  A (Scan 3).

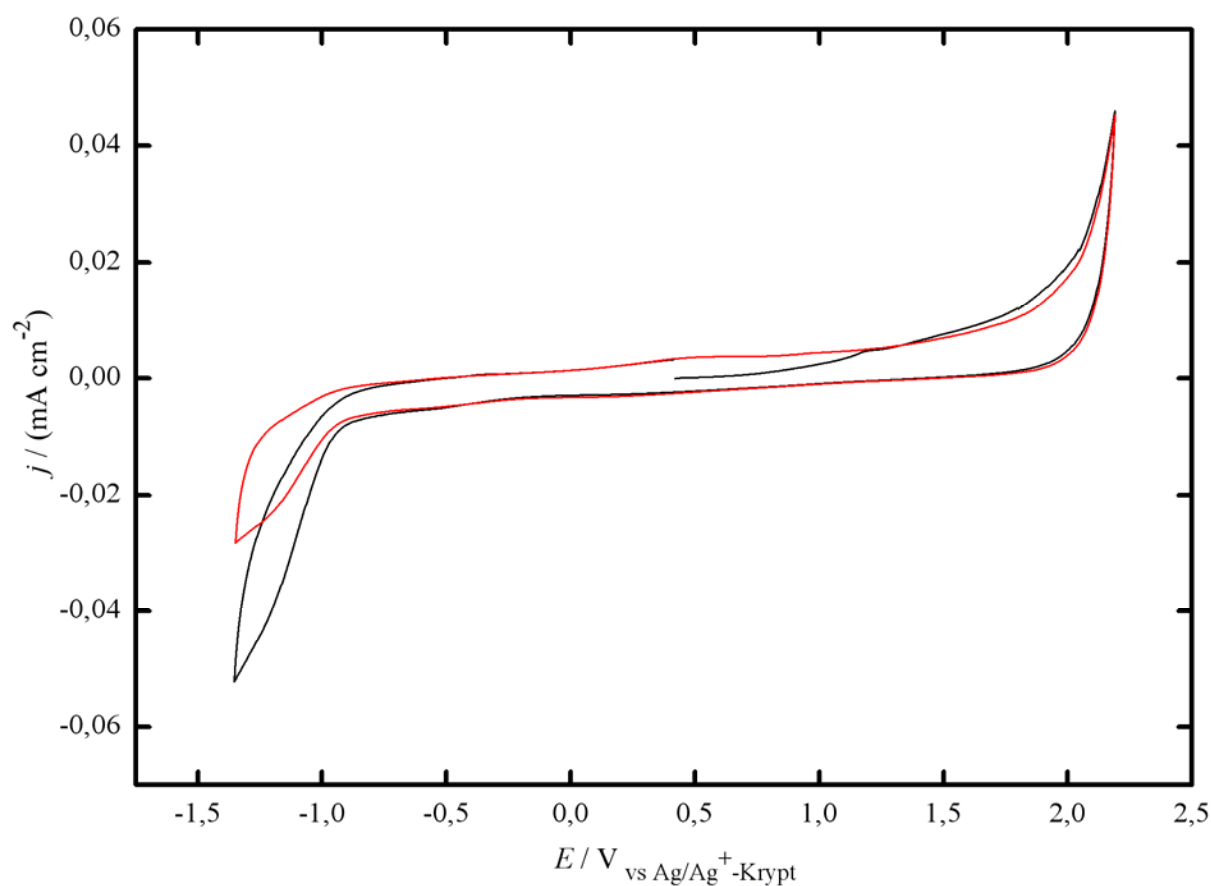
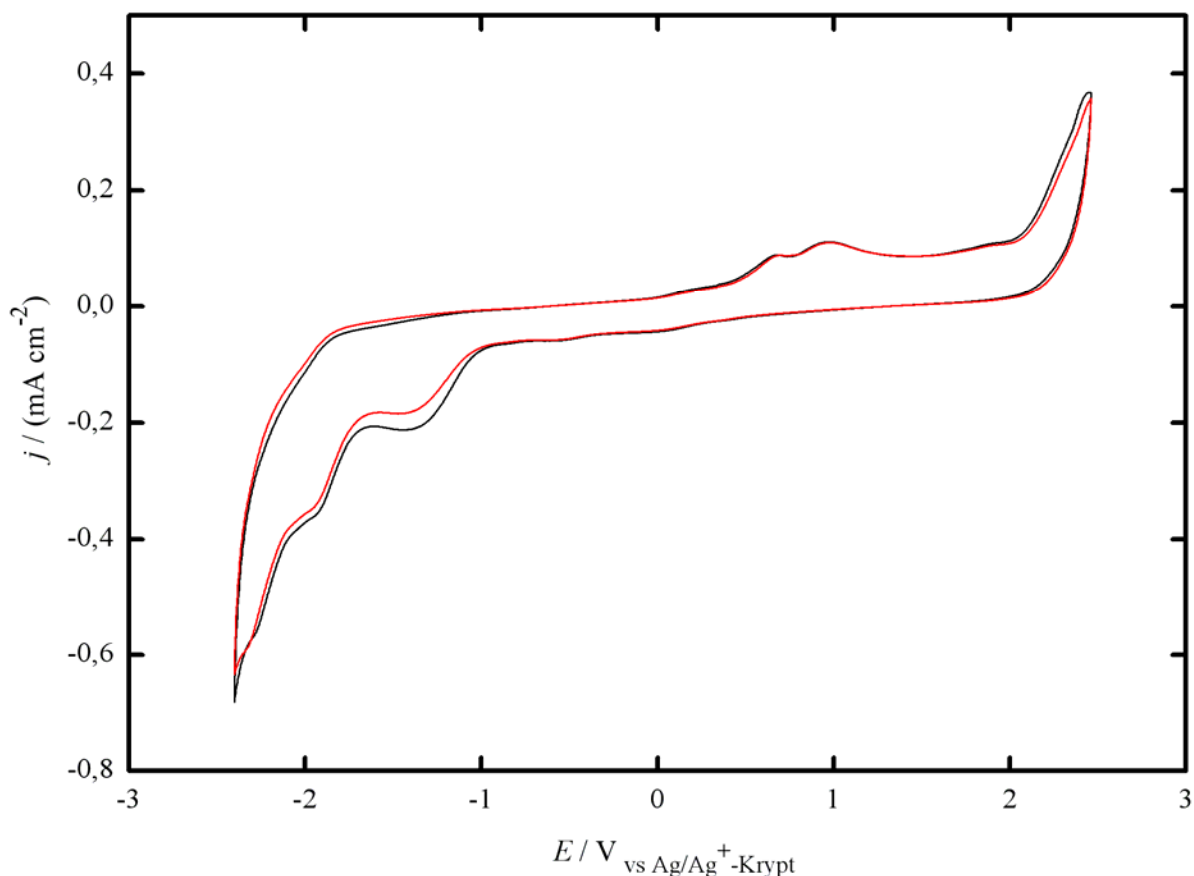


Abbildung 93. CV von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] an GC (Potentialbereich: -1.35 V und +2.19 V), 1. Zyklus (schwarz) und 3. Zyklus (rot). CE: Pt, REF: Ag/Ag<sup>+</sup>-Krypt; 1.2 m;  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Abbildung 94 zeigt das Zyklovoltamogramm von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  im Potentialbereich von  $-2.40 \text{ V}$  und  $+2.46 \text{ V}$  („große Ströme“). Darin ist der 1. Scan und 4. Scan dargestellt. Das Ruhepotential lag bei  $+0.34 \text{ V}$ , ändert sich also nach Belastung nur geringfügig. Scan 1 und Scan 4 sind im anodischen, wie auch im kathodischen Bereich in etwa deckungsgleich. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.259 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 1) und  $+0.252 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 4). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.481 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 1) und  $-0.447 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 4). Es treten also im kathodischen nur sehr schwache Passivierungsreaktionen auf, die im anodischen Bereich etwas stärker sind. Die anodische Zersetzungreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca.  $2.1 \text{ V}$ , die endgültige kathodische Zersetzungsreaktion bei ca.  $-2.2 \text{ V}$ . Im Bereich zwischen  $+0.50 \text{ V}$  und  $+1.2 \text{ V}$  sind, ähnlich wie bei  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  (vgl. Abb. 91) zwei kleine zusätzliche oxidative Schultern zu beobachten. Bei  $-1.1 \text{ V}$  und  $-2.0 \text{ V}$  treten zwei reduktive Schultern auf, die dann ab  $-2.2 \text{ V}$  in einen deutlichen Reduktionspeak übergehen (vgl.  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$ , Abb. 91).



**Abbildung 94.** CV von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFAc})_4]$  an GC (Potentialbereich:  $-2.70 \text{ V}$  und  $2.60 \text{ V}$ ), 1. Zyklus (schwarz) und 4. Zyklus (rot). CE: Pt, REF:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Krypt;  $1.2 \text{ m}$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

CV an Aluminium:

Abbildung 95 zeigt das Zyklovoltamogramm von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im Potentialbereich von  $-2.25 \text{ V}$  und  $+3.55 \text{ V}$ . Darin sind der 1. Scan und 6. Scan dargestellt. Als Arbeitselektrode wurde eine Aluminium-Elektrode der Firma *Methrom* verwendet. Das Ruhepotential lag bei  $-0.16 \text{ V}$ . Während im anodischen Bereich, ähnlich dem anodischen Korrosionsverhalten von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  (vgl. Abb. 92), eine sehr starke Korrosionsreaktion erkennbar ist, tritt im kathodischen Bereich eine verhältnismäßig leichte Passivierungsreaktion auf. Die Ursache für die kathodische Passivierung könnte die bei  $+2.1 \text{ V}$  und  $-2.1 \text{ V}$  auftretenden Abscheidungsreaktionen sein. Die Ströme an der anodischen Grenze betragen  $+0.088 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  (Scan 1) und  $+0.322 \cdot 10^{-3} \text{ A}$  (Scan 6). An der kathodischen Grenze betragen diese  $-0.249 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 1) und  $-0.193 \cdot 10^{-4} \text{ A}$  (Scan 6). Die anodische Zersetzungsreaktion des Elektrolyten beginnt bei ca.  $+3.2 \text{ V}$ , die kathodische Zersetzungsreaktion bei ca.  $-2.1 \text{ V}$ . Auch bei dieser Messung fließen beim Rückscan bei vergleichbaren Spannungen höhere Ströme, als beim Hinscan. Diese nehmen wie bei  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im anodischen Bereich mit steigender Zyklenzahl stark zu (vgl. Abb. 92).

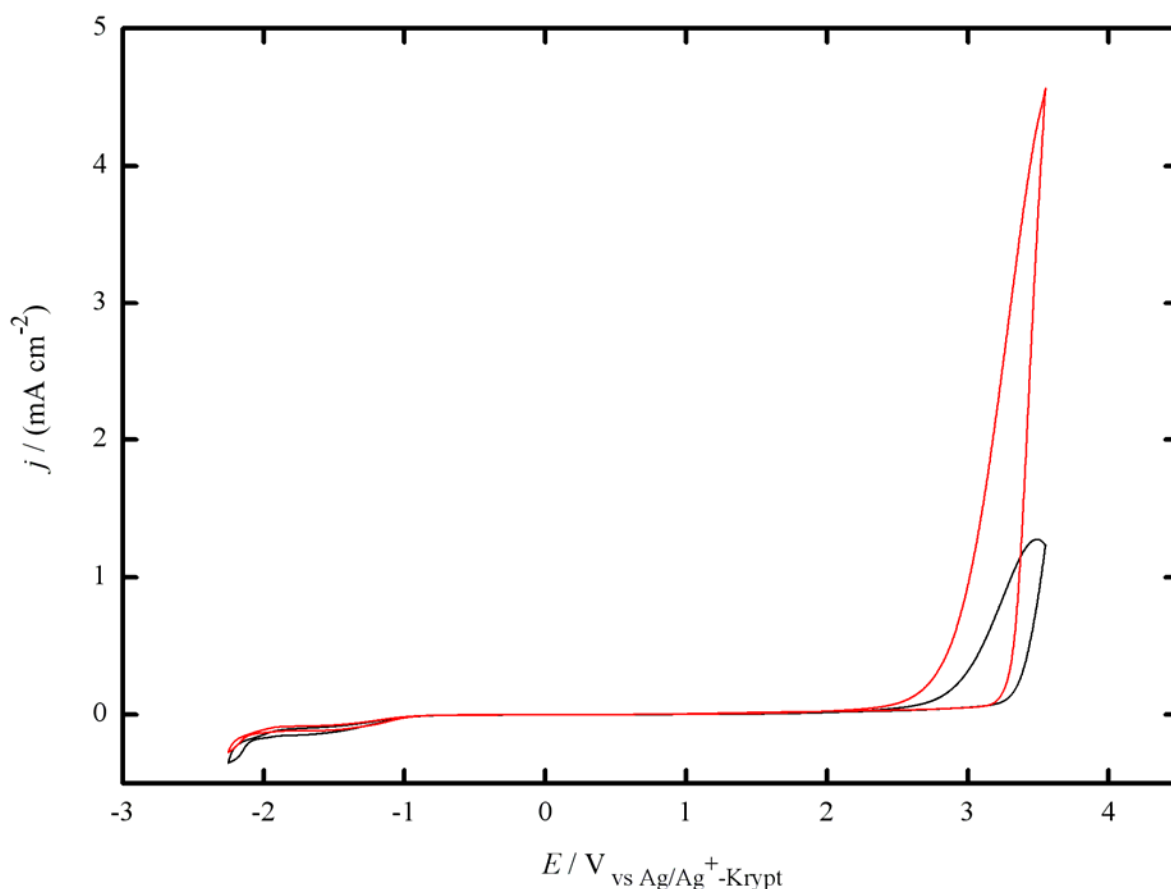


Abbildung 95. CV von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  an Al (Potentialbereich:  $-2.25 \text{ V}$  und  $3.55 \text{ V}$ ), 1. Zyklus (schwarz) und 6. Zyklus (rot). CE: Pt, REF:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ -Krypt;  $1.2 \text{ m}$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 14.3 Bewertung der Messergebnisse

#### 14.3.1 Bewertung der Leitfähigkeitsmessungen

Die bei unterschiedlichen Temperaturen nach der Gleichung von Casteel Amis berechneten spezifischen Leitfähigkeiten der neu synthetisierten Elektrolyte ([MTEA][TFAc], [EMP][TFAc], wie auch das von Jordan hergestellte N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat, ([DMP][TFAc]),<sup>[2]</sup> sind in Tabelle 80 zusammengefasst. Die Molalitätsmaxima, bei denen jeweils der Wert für  $\kappa_{\max}$  erreicht wird sind für die jeweiligen Elektrolyte in Tabelle 81 zusammengefasst.

**Tabelle 80. Spezifische Leitfähigkeitsmaxima von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] und [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]<sup>[2]</sup> (Casteel-Amis) in AN.**

	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (25 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (5 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-15 °C)	$\kappa_{\max} / \text{mS cm}^{-1}$ (-35 °C)
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	35.80 ± 0.38	27.92 ± 0.37	20.60 ± 0.35	14.05 ± 0.31
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	37.31 ± 0.37	29.26 ± 0.32	21.70 ± 0.29	14.86 ± 0.25
[DMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	38.19 ± 0.22	29.60 ± 0.07	21.68 ± 0.06	14.57 ± 0.05

**Tabelle 81. Molalitätsmaxima bei  $\kappa_{\max}$  von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] und [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]<sup>[2]</sup> (Casteel-Amis) in AN.**

	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (25 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (5 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-15 °C)	$\mu / \text{mol kg}^{-1}$ (-35 °C)
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	2.245 ± 0.050	2.038 ± 0.043	1.815 ± 0.040	1.575 ± 0.042
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	2.188 ± 0.046	1.987 ± 0.036	1.775 ± 0.032	1.550 ± 0.033
[DMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	1.71 ± 0.09	1.53 ± 0.03	1.35 ± 0.02	1.14 ± 0.01

Tabelle 80 zeigt, dass die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima der „Trifluoracetate“ bei Temperaturen von 25 °C und 5 °C der Reihenfolge [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] > [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] > [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] abnehmen, wobei  $\kappa_{\max}$  von [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] bei 25 °C mit 38.19 mS cm<sup>-1</sup> 0.88 mS cm<sup>-1</sup> bzw. 2.39 mS cm<sup>-1</sup> über den Werten von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] bzw. [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] liegt. Bei tiefen Temperaturen von -15 °C und -35 °C ändert sich die Reihenfolge der  $\kappa_{\max}$  Werte in Richtung [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] > [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] > [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>]. Bei -35°C beträgt dabei die Differenz des spezifischen Leitfähigkeitsmaximums von [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] zu den  $\kappa_{\max}$  Werten von [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]

bzw.  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$   $0.29 \text{ mS cm}^{-1}$  bzw.  $0.81 \text{ mS cm}^{-1}$ . Es ist zu beachten, dass die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima für  $[\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  und  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  sich bei allen Temperaturen sehr ähneln. Der Grund für die oben genannten Reihenfolgen der spezifischen Leitfähigkeitsmaxima kann durch die Struktursymmetrie des Kations und dessen Ionengröße erklärt werden. Bei hohen Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  bzw.  $5^\circ\text{C}$  bewirkt das kleinere, cyclische Dimethylpyrrolidinium-Kation als Gegenkation zum sehr großen Tetrakis(trifluoracetato)-borat-Anion bei  $[\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  geringfügig höhere spezifische Leitfähigkeitsmaxima, als sie für  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ , mit dem gering symmetrischen Ethyl-Methylpyrrolidinium-Kation, gemessen wurden. Bei tiefen Temperaturen von  $-15^\circ\text{C}$  bzw.  $-35^\circ\text{C}$  scheint die niedrigere Symmetrie im Ethyl-Methylpyrrolidinium-Kation geringfügig höhere  $\kappa_{\text{max}}$  - Werte für  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im Vergleich zu denen von  $[\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  zu bewirken. Verglichen mit den  $\kappa_{\text{max}}$  - Werten von  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  sind die Werte für  $\kappa_{\text{max}}$  von  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  und  $[\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  mit den cyclischen Pyrrolidiniumkationen bei allen Temperaturen stets höher. Die den  $\kappa_{\text{max}}$  Werten entsprechenden Werte für  $\mu$  nehmen bei allen Temperaturen stets in der Reihenfolge  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4] > [\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4] > [\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  ab (Tabelle 81). Die Reihenfolge unterscheidet sich somit von der bei den Trifluoracetaten beobachteten Reihenfolge.

### 14.3.2 Bewertung der CV-Messungen

Sowohl die CV-Messungen von [MTEA][TFAc], als auch die von [EMP][TFAc] an GC zeigen leichte oxidative, wie reduktive Schultern, die auf elektrochemische Nebenreaktionen schließen könnten. Diese sind aufgrund ihrer niedrigen Stromdichte jedoch als äußerst gering anzusehen. Die Ergebnisse der CV-Messungen der neu synthetisierten Elektrolyte, [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>], wie auch das von Jordan hergestellte N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat, ([DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]),<sup>[2]</sup> sind in den Tabellen 82 und 83 zusammengefasst.

**Tabelle 82. Ergebnisse der CV-Messungen an Glassy Carbon von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] und [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]<sup>[2]</sup> in AN (1.2 m).**

	AE	RP / V	Spannungsgrenzen / V	Anodische Passivierung	Kathodische Passivierung	Anodische Korrosion	Kathodische Korrosion
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	GC	+0.04	-2.07 / +1.84	+	+	-	-
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	GC	+0.52	-2.70 / +2.60	-	-	+	+
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	GC	+0.42	-1.35 / +2.19	+	++	-	-
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	GC	+0.34	-2.40 / +2.46	+	+	-	-
[DMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ] <sup>a</sup>	GC	-0.07	-2.0 / +2.0	-	+	+	-

<sup>a</sup> Bei den Spannungsgrenzen von [DMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] handelt es sich um Schätzungen, da diese nicht explizit in [2] angegeben wurden.

**Tabelle 83. Ergebnisse der CV-Messungen an Aluminium von [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>] in AN (1.2 m).**

	AE	RP / V	Potentialbereich / V	Anodische Passivierung	Kathodische Passivierung	Anodische Korrosion	Kathodische Korrosion
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	Al	-0.22	-2.67 / +3.07	-	+	+++	-
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	Al	-0.16	-2.25 / +3.55	-	+	+++	-

Tabelle 82 zeigt, dass [MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>] bei geringen Strömen (Potentialbereich von -2.07 V bis +1.84) an Glassy Carbon geringe Passivierungsreaktionen auftreten. Bei höheren

Strömen (Potentialbereich von  $-2.70\text{ V}$  bis  $+2.60\text{ V}$ ) zeigt  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im kathodischen, wie auch im anodischen Bereich leicht korrosives Verhalten.  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  zeigt sowohl bei geringen Strömen (Potentialbereich von  $-1.35\text{ V}$  bis  $+2.19\text{ V}$ ), als auch bei höheren Strömen (Potentialbereich von  $-2.40\text{ V}$  bis  $+2.46\text{ V}$ ) passivierendes Verhalten an Glassy Carbon, wobei die Passivierungsreaktion im kathodischen Bereich bei geringen Strömen verhältnismäßig deutlich ausfällt.

Das von Jordan synthetisierte  $[\text{DMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  zeigt im Potentialbereich von  $-2.0\text{ V}$  bis  $+2.0$  im kathodischen Bereich ein leicht passivierendes Verhalten, wohingegen im anodischen Bereich eine Korrosionsreaktion beobachtet wird.<sup>[2]</sup>

Die an Aluminium durchgeführten Messungen zeigen sowohl für  $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ , als auch für  $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$  im anodischen Bereich eine sehr starke Korrosionsreaktion, wobei im kathodischen Bereich eine verhältnismäßig leichte Passivierungsreaktion auftritt.

### 14.4 Literatur

- [1] F. Casteel, E. S. Amis, J. Chem. Eng. Data, 17 (1972), 55.
- [2] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).

## 15 Zusammenfassung und Ausblick

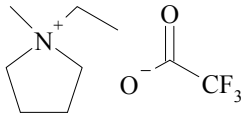
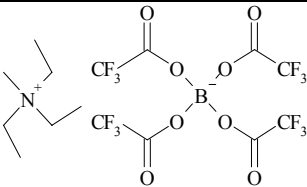
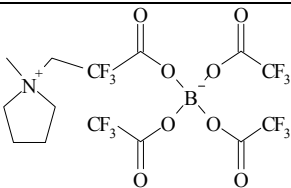
Die vorliegende Dissertationsarbeit (März.2004 bis Februar 2007) entstand teilweise im Rahmen eines Industrieprojektes mit den Firmen Merck KGaA, Darmstadt und Epcos AG, Heidenheim (Vertragslaufdauer: Juli 2003 bis Juni 2004). Ziel der Arbeit war, neue Salze für den Einsatz in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren zu entwickeln und elektrochemisch zu charakterisieren. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten (Bruglachner, Jordan)<sup>[1,2]</sup> lag der Schwerpunkt der Synthesen auf der Herstellung verschiedener Semichelatoborate.

Dabei wurden bis auf  $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$ , welches von Herzig bereits im Rahmen seiner Diplomarbeit erstmalig synthetisiert wurde,<sup>[3]</sup> die in Tabelle 84 aufgelisteten Salze erstmalig synthetisiert.  $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$  wurde parallel zu den Arbeiten aus [4] neu entwickelt. In [4] finden sich bis auf eine Schmelzpunkt-Angabe im Bereich von 20-30 °C jedoch keine weiteren Informationen.

**Tabelle 84. Neu entwickelte und charakterisierte Salze.**

Abkürzung	Name	Struktur
$[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFAc})_{4-x}]$	Tetraethylammoniumdifluorobis[2,2,2-trifluoroacetato (2-)-κO]borat (1-)	
$[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	Tetraethylammoniumdifluoromono[1, 2-oxalato(2-)-O,O']borat (1-)	
$[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	1-Ethyl-3-methylimidazolium-difluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat	
$[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$	1-Butyl-3-methylimidazolium-difluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat	
$[\text{MTEA}][\text{TFAc}]$	Methyltriethylammoniumtrifluoroacetat	



[EMP][TFAc]	N,N-Ethyl-Methylpyrrolidiniumtrifluoracetat	
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	Methyltriethylammonium-tetrakis(trifluoracetato)borat	
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	N, N-Ethyl-Methylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)-borat	

Ein weiteres Hauptziel der Arbeit war die Neuentwicklung und die Synthese neuer ionischer Flüssigkeiten auf der Basis von gering symmetrischen Difluorooxalatoboraten, da relativ bald bewiesen werden konnte, dass der Schmelzpunkt des in DLCs benutzten Standardelektrolyten [TEA][BF<sub>4</sub>] durch den Ersatz zweier Fluor-Atome durch eine Oxalatgruppe um ca. 350 °C von 362 °C auf 33 °C gesenkt werden konnte. Dies ist auf die Erniedrigung der Anion-Symmetrie zurückzuführen.

Diese neuen ILs wurden sowohl mit spektroskopischen (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>11</sup>B-, <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie), physikalisch-chemischen (DSC-, TGA-, Viskositätsmessungen) als auch mit elektrochemischen Methoden (Zyklovoltammetrie, Leitfähigkeitsmessungen) charakterisiert. Dies entstand unter anderem in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Wasserscheid, Universität Erlangen. Erste Ergebnisse der Zusammenarbeit wurden in Ref. [5] veröffentlicht. Eine weitere Veröffentlichung, die sich insbesondere mit Leitfähigkeitsmessungen der neuen ionischen Flüssigkeiten, [TEA][BF<sub>2</sub>Ox], [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] und [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] im Vergleich zu bereits bekannten Elektrolyten, wie [TEA][BF<sub>4</sub>], [EMIM][BF<sub>4</sub>], [TEA][B(Ox)<sub>2</sub>] und [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>] beschäftigt, ist beim *Journal of Chemical and Engineering Data* eingereicht.<sup>[6]</sup> Darin konnte gezeigt werden, dass vor allem [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] aufgrund seiner im Vergleich zu [TEA][BF<sub>4</sub>] sehr viel höheren Löslichkeit bei tiefen Temperaturen (-15 °C, -35 °C) eine echte Alternative für Kondensatoranwendungen bei tiefen Temperaturen darstellt. Der Schmelzpunkt von 33 °C von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] konnte durch die Verwendung des gering symmetrischen 1-ethyl-3-methylimidazolium Kations noch weiter auf 18 °C für [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] gesenkt werden, die Löslichkeiten und Leitfähigkeiten noch weiter gesteigert werden. Da die für elektrochemische Anwendungen notwendige halogenidfreie Darstellung von bei Raumtemperatur geschmolzenen Salzen mit 1-ethyl-3-

methyylimidazolium als Kation mit wirtschaftlich relevanten Methoden nicht möglich ist, kann [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] mit [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] als Elektrolyt für den Einsatz in elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren jedoch nicht konkurrieren. Die Löslichkeiten von [BMIM][BF<sub>2</sub>Ox] sind verglichen mit [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] und [EMIM][BF<sub>2</sub>Ox] deutlich geringer. Keines der Difluorooxalatoborate zeigt passivierendes bzw. korrosives Verhalten an Glassy Carbon. [TEA][BF<sub>2</sub>Ox] konnte zudem elektrochemisch rein dargestellt werden, was für ionische Flüssigkeiten beachtenswert ist. Auch das gemessene Spannungsfenster von 5 V entspricht den Erwartungen.

Die Neuentwicklung der gering symmetrischen Difluorooxalatoborate bildet die Grundlage eines von der deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) genehmigten und finanzierten Spezialprogramms - SPP 1191: Ionic Liquids, GO 1001/5-1. Im Zentrum dieser Untersuchungen stehen die bereits in dieser Arbeit begonnenen Stabilitätsuntersuchungen.

Die Entwicklung der neuen ionischen Flüssigkeiten findet abgesehen von ihrer Bedeutung für Tieftemperaturanwendungen im elektrochemischen Doppelschichtkondensator, zudem große Beachtung, da es möglich ist, die Oxalatgruppe bequem durch einen optisch aktiven Liganden zu ersetzen, was insbesondere bei stereo-selektiven Reaktionen gewinnbringend genutzt werden könnte. Dies ist ebenfalls ein Teil des von der DFG genehmigten Programms. Aufgrund dieser interessanten Eigenschaften wurde diese Gruppe von ionischen Flüssigkeiten zum Patent angemeldet.<sup>[7]</sup>

Des Weiteren wurden zwei neue Trifluoracetate mit unterschiedlichen Kationen verminderter Symmetrie ([MTEA][TFAc], [EMP][TFAc]) und zwei neue Tetrakis(trifluoracetato)borate mit denselben Kationen ([MTEA][B(TFAc)<sub>4</sub>], [EMP][B(TFAc)<sub>4</sub>]) neu synthetisiert. Dabei zeigen vor allem die Trifluoracetate, die aufgrund ihrer niedrigen Schmelzpunkte von 69 °C und 53 °C ebenfalls zu den ionischen Flüssigkeiten zählen,<sup>[8]</sup> hohe Löslichkeiten und Leitfähigkeiten bei tiefen Temperaturen. Diese liegen in der Größenordnung von denen von [TEA][BF<sub>2</sub>Ox]. Allerdings ist ihr erfolgreicher Einsatz im elektrochemischen Doppelschichtkondensator trotz ihrer elektrochemisch reinen Darstellung und ausreichenden Spannungsstabilität aufgrund ihrer Passivierungsreaktionen an der Glassy Carbon- und Aluminium Elektrode fraglich.

Die Leitfähigkeiten und Löslichkeiten der Tetrakis(trifluoracetato)borate sind im Vergleich zu den Difluorooxalatboraten und Trifluoracetaten deutlich geringer, liegen aber dennoch im Größenbereich der vermessenen Bisoxalatoborate ([TEA][B(Ox)<sub>2</sub>], [EMIM][B(Ox)<sub>2</sub>]). Im Tieftemperaturbereich werden die spezifischen Leitfähigkeitsmaxima der Bisoxalatoborate aufgrund der höheren Löslichkeit der Tetrakis(trifluoracetato)borate sogar übertroffen. Auch

die beiden, ebenfalls genügend spannungsstabilen Tetrakis(trifluoracetato)borate konnten elektrochemisch rein dargestellt werden, aber wegen ihres stark korrosiven Verhaltens an Aluminium ist auch ihr Einsatz im elektrochemischen Doppelschichtkondensator fraglich.

Des Weiteren wurden innerhalb der Arbeit die theoretischen Grundlagen für die Bestimmung von Ragone Plots aus Impedanzspektren erarbeitet.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass vor allem die neu erschlossene, und synthetisch optimierte Klasse von ionischen Flüssigkeiten auf der Basis des gering symmetrischen Difluorooxalatoborat-Anions, eine gute Alternative darstellt, was den Einsatz bei tiefen Temperaturen im elektrochemischen Doppelschichtkondensator betrifft. Vor allem aber auch die synthetisch optimierte Darstellung der Difluorooxalatoborate bietet das nötige Know-How, um weitere Vertreter dieser Klasse von ionischen Flüssigkeiten mit speziellen Eigenschaften zu entwickeln, um somit auch den Einsatz als Lösungsmittel bzw. Katalysator in stereoselektiven, organischen Reaktionen zu ermöglichen.

Die innerhalb der Dissertationsarbeit entstandenen Veröffentlichungen sind im Folgenden aufgelistet:

- Tobias Herzig, Christian Schreiner, Dirk Gerhard, Peter Wasserscheid, Heiner J. Gores: **Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono[1,2-oxalato(2-)-O,O']borate anion**, J. Fluorine Chem., 128 (2007), 612-618.
- Tobias Herzig, Christian Schreiner, Hartmut Bruglachner, Steffen Jordan, Michael Schmidt, Winfried Geissler, Andree Schwake, Heiner J. Gores: **Temperature and Concentration Dependence of Conductivities of Some Chelato Borates**, Journal of Chemical & Engineering Data, submitted.
- Tobias Herzig, Heiner J. Gores;  
**„Synthesis, Stability and Electrochemical Characterisation of new Ionic Liquids based on Asymmetric Borates“**, von der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) bewilligtes und finanziertes Spezialprojekt für die kommenden 2 Jahre.  
  
Bearbeitet durch Dipl. Chem. Christian Schreiner (DFG Programme SPP 1191: Ionic Liquids, GO 1001/5-1)
- Tobias Herzig, Christian Schreiner, Heiner J. Gores, **Neue ionische Fluide auf der Basis der Asymmetrie des Anions**, DE102006008020.3, angemeldet (2006).

## 15.1 Literatur

- [1] H. Bruglachner, Dissertation, Universität Regensburg (2004).
- [2] S. Jordan, Dissertation, Universität Regensburg (2003).
- [3] T. Herzig, Diplomarbeit, Universität Regensburg (2004).
- [4] S. Tsuijoka, T. Morinaka, Japanese Patent A2 2006032809 (2006).
- [5] T. Herzig, C. Schreiner, D. Gerhard, P. Wasserscheid, H. J. Gores, J. Fluorine Chem., 128 (2007), 126.
- [6] T. Herzig, C. Schreiner, H. Bruglachner, S. Jordan, M. Schmidt, W. Geissler, A. Schwake, B. E. Conway, H. J. Gores, Journal of Chemical & Engineering Data, submitted.
- [7] Tobias Herzig, Christian Schreiner, Heiner J. Gores, Neue ionische Fluide auf der Basis der Asymmetrie des Anions, DE102006008020.3, angemeldet (2006).
- [8] P. Wasserscheid, Chem. Unserer Zeit, 37 (2003), 52.

## 16 Anhang

### 16.1 Abkürzungen

Abb	Abbildung
AE	Arbeitselektrode
Al	Aluminium
AN	Acetonitril
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[BMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	1-Butyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
[BMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
CE	Gegenelektrode
CV	Zyklische Voltammetrie
[DMP][TFAc]	N,N-Dimethylpyrrolidiniumtrifluoracetat
[DMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	N, N-Dimethylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)-borat
DK	Dielektrizitätskonstante
DLC/EDLC	Doppelschichtkondensator, engl.: double layer capacitor
DME	Dimethylethan
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie, engl.: differential scanning calorimetry
[EMIM]Cl	1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
[EMIM][BF <sub>2</sub> Ox]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
[EMIM][B(Ox) <sub>2</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
[EMP][TFAc]	N,N-Ethyl-Methylpyrrolidiniumtrifluoracetat
[EMP][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	N, N-Ethyl-Methylpyrrolidinium-tetrakis(trifluoracetato)-borat
ESR	engl.: equivalent series resistance
GC	Glassy Carbon
H <sub>a</sub>	äußere Helmholtzschicht
H <sub>i</sub>	innere Helmholtzschicht
HV	Hochvakuum
IL	Ionische Flüssigkeit, engl.: ionic liquid
Li[BF <sub>2</sub> Ox]	Lithiumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
LiHFIP	Lithiumhexafluoroisopropanolat
[MTEA][TFAc]	Methyltriethylammoniumtrifluoracetat
[MTEA][B(TFAc) <sub>4</sub> ]	Methyltriethylammonium-tetrakis(trifluoracetato)-borat
NMR	engl.: nuclear molecular resonance
ÖV	Ölpumpenvakuum
PC	Propylencarbonat
RP	Ruhepotential
SiCl <sub>4</sub>	Siliciumtetrachlorid
SiF <sub>4</sub>	Siliciumtetrafluorid

---

Tab	Tabelle
[TEA][BF <sub>4</sub> ]	Tetraethylammoniumtetrafluoroborat
[TEA][BF <sub>2</sub> Ox]	Tetraethylammoniumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
[TEA][B(Ox) <sub>2</sub> ]	Tetraethylammoniumbis[1,2oxalato(2-)-O,O']borat
[TEA][BF <sub>2</sub> (HFIP) <sub>2</sub> ]	Tetraethylammoniumdifluorobis[1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanolato(2-)-O,O']borat(1-)
[TEA][BF <sub>x</sub> (TFAc) <sub>4-x</sub> ]	Tetraethylammoniumdifluorobis[2,2,2-trifluoro-acetato(2-)-κO]borat (1-)
TGA	engl.: thermogravimetric analysis

## 16.2 Physikalische Konstanten, Größen und Symbole

Symbol	Bedeutung	SI-Einheit
$d$	Abstand, Dicke	m
$K_A$	Assoziationskonstante	
$\epsilon$	Dielektrizitätszahl	
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums	$8.854186 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
$\eta$	Dynamische Viskosität	$\text{mPa s}^{-1}$
$E$	Energie	J
$F$	Faraday Konstante	$96485 \text{ C mol}^{-1}$
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$f, \nu$	Frequenz	$\text{s}^{-1}$
$Z$	Impedanz	$\Omega$
$C$	Kapazität	F
$c$	Konzentration	$\text{mol cm}^{-3}$
$\omega$	Kreisfrequenz	$\text{s}^{-1}$
$q$	Ladung	As
$P$	Leistung	W
$m$	Molalität	$\text{mol kg}^{-1}$
$\mu$	Molalität bei maximaler spezifischer Leitfähigkeit	$\text{mol kg}^{-1}$
$\lambda$	Molare Leitfähigkeit	$\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
$M$	Molare Masse	$\text{mol kg}^{-1}$
$x_i$	Molenbruch der Komponente i	
$\varphi$	Potential	V
$r$	Radius	m
$F_R$	Reibungskraft	N
$U$	Spannung	V
$\hat{E}$	Spezifische Energiedichte	$\text{J kg}^{-1}$
$\kappa$	Spezifische Leitfähigkeit	$\text{S cm}^{-1}$
$I$	Strom	A
$j$	Stromdichte	$\text{A cm}^{-1}$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
$v$	Vorschubgeschwindigkeit	$\text{V s}^{-1}$
$R$	Widerstand	$\Omega$
$t$	Zeit	s
$B$	Zellkonstante	$\text{cm}^{-1}$



### 16.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. TOHYCO-Rider, Hybridbus basierend auf Supercaps-Technologie. ....	5
Abbildung 2. Leidener Flasche. ....	21
Abbildung 3. Doppelschichtkondensatoren der Firma Epcos AG. ....	30
Abbildung 4. Ersatzschaltbild eines elektrochemischen Doppelschichtkondensators. ....	31
Abbildung 5. Ragone Plot verschiedener Energiespeichersysteme. ....	36
Abbildung 6. Helmholtz-Perrin-Modell der elektrochemischen Doppelschicht. ....	42
Abbildung 7. Gouy-Chapman-Modell der elektrochemischen Doppelschicht. ....	47
Abbildung 8. Stern-Modell der elektrochemischen Doppelschicht. ....	50
Abbildung 9. Grahame-Modell der elektrochemischen Doppelschicht. ....	56
Abbildung 10. Bockris-Devanathan-Muller-Modell der elektrochemischen Doppelschicht. ....	59
Abbildung 11: Ersatzschaltbild zur Berechnung von $P_{\max}$ . ....	67
Abbildung 12. 5 Gliedriges Transmission Line Modell nach de Levie. ....	72
Abbildung 13. Nyquist Impedanz Plot. ....	76
Abbildung 14. Ragone Plot eines Doppelschichtkondensators (organischer Elektrolyt). ....	81
Abbildung 15. Häufig in IIs verwendete Anionen und Kationen. ....	119
Abbildung 16. Direktsynthese am Beispiel von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtrifluoracetat. .....	124
Abbildung 17. Syntheseweg für ionische Flüssigkeiten. ....	125
Abbildung 18. Lithiumdifluoromono[1,2oxalato(2-)-O,O']borat. ....	132
Abbildung 19. Allgemeiner Syntheseweg von $K^+[BF_2(Ligand)_x]^-$ . ....	133
Abbildung 20. Allgemeiner Syntheseweg von $K^+[BF_2(Ligand)_x]^-$ . ....	134
Abbildung 21. Allgemeiner Syntheseweg von Trifluoracetaten. ....	135
Abbildung 22. Allgemeiner Syntheseweg von Tetrakis(trifluoracetato)-boraten ....	136
Abbildung 23. Die Leitfähigkeitsmesszelle. ....	157
Abbildung 24. Die elektrochemische Messzelle. ....	164
Abbildung 25. 4-13-Diaza-18-Krone-6-Kryptand (2,2). ....	167
Abbildung 26. Die Referenzelektrode. ....	172
Abbildung 27. Elektrodenhalter der Arbeitselektrode. ....	174
Abbildung 28. Syntheseweg zur LiCl-freien Darstellung von $[TEA][BF_2(HFIP)_2]$ . ....	182
Abbildung 29: Syntheseweg zur Darstellung von $[TEA][BF_x(TFAc)_{4-x}]$ . ....	184
Abbildung 30. $^1H$ -NMR-Spektrum von $[TEA][BF_x(TFAc)_{4-x}]$ . ....	187
Abbildung 31. $^{11}B$ -NMR-Spektrum von $[TEA][BF_x(TFAc)_{4-x}]$ . ....	189
Abbildung 32. Syntheseweg zur Darstellung von $[TEA][BF_x(TFAc)_{4-x}]$ . ....	192

Abbildung 33. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ .	196
Abbildung 34. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_x(\text{TFac})_{4-x}]$ .	199
Abbildung 35. Auswertung des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	202
Abbildung 36. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	206
Abbildung 37. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	208
Abbildung 38. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	210
Abbildung 39. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	214
Abbildung 40. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	216
Abbildung 41. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	217
Abbildung 42. Syntheseweg zur Darstellung von $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	221
Abbildung 43. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	224
Abbildung 44. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $\text{Li}[\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	225
Abbildung 45. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	227
Abbildung 46. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	230
Abbildung 47. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	232
Abbildung 48. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	234
Abbildung 49. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	236
Abbildung 50. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	239
Abbildung 51. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	241
Abbildung 52. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	243
Abbildung 53. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	255
Abbildung 54. CV von $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ an GC.	258
Abbildung 55. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	262
Abbildung 56. CV von $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ an GC.	264
Abbildung 57. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	270
Abbildung 58. CV von $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ an GC.	272
Abbildung 59. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für $[\text{TEA}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	282
Abbildung 60. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für $[\text{EMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	283
Abbildung 61. Vogel-Fulcher-Tammann Fit der Viskosität ( $\eta$ ) für $[\text{BMIM}][\text{BF}_2\text{Ox}]$ .	284
Abbildung 62. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{TEA}][\text{B}(\text{Ox})_2]$ .	296
Abbildung 63. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{TEA}][\text{BF}_4]$ .	299
Abbildung 64. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{EMIM}][\text{B}(\text{Ox})_2]$ .	303
Abbildung 65. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_T$ vs. Molalität $m$ von $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ .	307
Abbildung 66. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ .	323

---

Abbildung 67. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ . .....	326
Abbildung 68. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ . .....	328
Abbildung 69. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ . .....	330
Abbildung 70. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ . .....	334
Abbildung 71. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ . .....	336
Abbildung 72. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_{\text{T}}$ vs. Molalität $m$ von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ . .....	340
Abbildung 73. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_{\text{T}}$ vs. Molalität $m$ von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ . .....	343
Abbildung 74. CV von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ an GC. ....	346
Abbildung 75. CV von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ an GC. ....	348
Abbildung 76. CV von $[\text{MTEA}][\text{TFac}]$ an Al. ....	350
Abbildung 77. CV von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ an GC. ....	352
Abbildung 78. CV von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ an GC. ....	354
Abbildung 79. CV von $[\text{EMP}][\text{TFac}]$ an Al. ....	356
Abbildung 80. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	365
Abbildung 81. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	368
Abbildung 82. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	370
Abbildung 83. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	371
Abbildung 84. Syntheseweg zur Darstellung von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	374
Abbildung 85. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	377
Abbildung 86. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	379
Abbildung 87. $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	380
Abbildung 88. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_{\text{T}}$ vs. Molalität $m$ von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	385
Abbildung 89. Spezifische Leitfähigkeiten $\kappa_{\text{T}}$ vs. Molalität $m$ von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ . ....	389
Abbildung 90. CV von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an GC. ....	392
Abbildung 91. CV von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an GC. ....	394
Abbildung 92. CV von $[\text{MTEA}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an Al. ....	396
Abbildung 93. CV von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an GC. ....	398
Abbildung 94. CV von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an GC. ....	400
Abbildung 95. CV von $[\text{EMP}][\text{B}(\text{TFac})_4]$ an Al. ....	402