

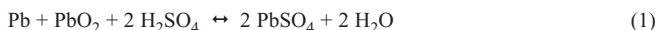
IONISCHE FLÜSSIGKEITEN

Neuartige Lösemittel für die Elektrochemie

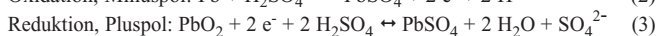
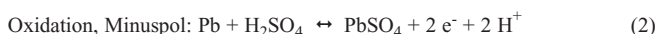
Von Frank Endres

Elektrochemie und Metallurgie

Elektrochemische Prozesse finden sich überall im täglichen Leben. Man denke bspw. an Batterien und Akkumulatoren, ohne die mit der gegenwärtigen Technik z.B. kein Mobiltelefon funktionierte oder kein Auto zu starten wäre. Betrachten wir als Beispiel für die Bedeutung der Elektrochemie daher zunächst einmal den Bleiakkumulator im Auto: Wenn man eine Elektrode aus Blei und eine Elektrode aus Blei(IV)oxid in Schwefelsäure taucht, einen direkten Kontakt vermeidet und anschließend die elektrische Spannung zwischen diesen Elektroden misst, erhält man einen Wert von ungefähr 2 Volt. Wenn man sechs solcher Elemente in Reihe schaltet (wie in einer typischen Autobatterie), erhält man eine Spannung von ca. 12 Volt. Schließt man an eine solche Anordnung nun einen elektrischen Verbraucher an, wie z.B. den Anlasser eines Autos, fließt aufgrund der Spannungsdifferenz ein Strom, der den Anlasser antreibt. Vom praktischen Ablauf ist dies so weit zunächst einmal trivial. Chemisch betrachtet läuft jedoch ein recht komplexer Prozess ab: Blei würde in Schwefelsäure mit Blei(IV)oxid spontan zu Blei(II)sulfat reagieren, würde man beide Materialien in direkten Kontakt bringen:



Die dabei frei werdende Reaktionsenthalpie würde im wesentlichen in Wärme umgewandelt und den Elektrolyten erhitzen. Wenn man aber die Materialien wie in einer Batterie nun räumlich trennt und über eine äußere elektrische Verbindung kontaktiert, laufen an beiden Elektroden folgende Teilprozesse ab:



Obige chemische Reaktion (1) wird also in 2 elektrochemische Teilreaktionen zerlegt. Wenn eine solche Batterie nun belastet wird, reagieren immer mehr Blei(IV)oxid und Blei zu Blei(II)sulfat – beide Elektroden wandeln sich also in Blei(II)sulfat um – und irgendwann werden die Elektroden verbraucht sein: Die Batterie ist dann entladen. Da bei der Entladung Wasser entsteht, das die Schwefelsäure verdünnt, kann man den Ladezustand eines solchen Bleiakkumulators bequem über die Dichte des Elektrolyten kontrollieren. Wie allgemein bekannt ist, lässt sich eine Autobatterie jedoch sehr einfach wieder aufladen, indem man die Elektrodenreaktionen (2) und (3) mit einem Ladegerät oder der „Lichtmaschine“ umkehrt, d.h. Blei(II)sulfat an einer Elektrode wieder zu Blei(IV)oxid und an der anderen Elektrode zu elementarem Blei umwandelt. Wenn diese Prozesse vollständig in umgekehrter Richtung abgelaufen sind, hat man wieder einen vollständig geladenen Akkumulator, der als Spannungsquelle fungieren kann.

An diesem anschaulichen Beispiel aus dem täglichen Leben lässt sich die Zielsetzung der Elektrochemie zusammenfassen: Die Elektrochemie behandelt Fragestellungen zur Umwandlung chemischer und elektrischer Energie ineinander.

In der Metallurgie spielt die Elektrochemie seit langem eine bedeutende Rolle für die Metallgewinnung und Metallraffination. In einem weiteren Sinne ist das Ziel der „Extraktiven Metallurgie“, Metalle und Halbleiter in möglichst reiner Form zu gewinnen. Ein solcher Prozess besteht, stark vereinfacht betrachtet, aus drei Schritten:

- Extraktion der interessierenden Metall-/Halbleiterverbindungen, z.B. aus Erzen, Schrott und Schlacken, mit chemischen und elektrochemischen Verfahren,
- Reduktion der interessierenden Verbindungen zum Element, hydro-, pyrometallurgisch oder elektrochemisch,
- Verarbeitung der Metalle/Halbleiter mit metallurgischen und elektrochemischen Verfahren.

So werden z.B. die für den Leichtbau immer mehr an Bedeutung gewinnenden Leichtmetalle Aluminium und Magnesium oder die für Batterien und Katalysatoren (Brennstoffzellen) wichtigen Seltenen Erden (Lanthan und Cer) durch Hochtemperatur-Elektrolyse von Salzschnmelzen gewonnen. Typische Temperaturen für solche Prozesse liegen um 1000 °C. Auch Silizium, das aus der Halbleitertechnologie nicht wegzudenken ist, kann elektrochemisch gewonnen werden. Wasser, ein ansonsten in der Elektrochemie sehr weit verbreitetes Lösemittel, kommt für die elektrochemische Herstellung dieser Elemente jedoch nicht in Frage, da aus thermodynamischen Gründen Wasser zu Wasserstoff reduziert wird, bevor eines der genannten Elemente abgeschieden würde. Man spricht hier von dem sog. elektrochemischen Fenster eines Lösemittels, das im Falle von Wasser 1,23 Volt beträgt. Abhängig von den Elektrodenmaterialien können kinetische Barrieren aber auch zu einem elektrochemischen Fenster von etwas mehr als 2 Volt führen. Thermodynamisch betrachtet, kann in Wasser kein Element abgeschieden werden, das unedler ist als Wasserstoff, umgekehrt kann kein Element oxidiert werden, das edler ist als Sauerstoff. Die metallurgische Aufreinigung von Rohmetallen mittels Elektroraffination ist in wässrigen Medien daher auf Elemente wie z.B. Silber oder Kupfer beschränkt. Obwohl, oder gerade weil diese Prozesse schon recht alt sind, besteht auf diesem Gebiet noch erheblicher Forschungsbedarf.

Ionische Flüssigkeiten

Obwohl die erste Publikation zu einem bei Raumtemperatur flüssigen Salz schon 1914 erfolgte, handelt es sich bei den Aktivitäten zu Ionischen Flüssigkeiten um ein noch recht junges Forschungsgebiet. Und wie bei jedem neuen Forschungsgebiet kann man sich die Frage stellen, ob jemals irgendein praktischer Nutzen oder gar eine großtechnische Anwendung damit verbunden sein werden. An dieser Stelle soll daher an dem sehr aktuellen Gebiet der Nanotechnologie kurz erläutert werden, wie sich aus einem sehr grundlagenorientierten Gebiet Anwendungen entwickeln können. Als 1982 erstmals das Rastertunnelmikroskop publiziert wurde, bestand zwar ▶

schnell Konsens, dass diese neue Technik einen erheblichen Einfluss auf die Forschungslandschaft haben würde. Eine Prognose jedoch, ob sich daraus eine technisch verwertbare Entwicklung ergeben könnte, war zum damaligen Zeitpunkt sicher schwierig. Heute, also gut 20 Jahre später, kann man resümieren, dass sich – durch die Rastersondentechniken mit initiiert – die Nanotechnologie entwickelt hat und heute sogar schon etliche Produkte kommerziell verfügbar sind. Von diesen Produkten sei als ein Beispiel aus der Großindustrie hier ein neuartiger Klarlack auf Nanotechnologie-Basis genannt, der in der Kraftfahrzeugindustrie seit Anfang 2004 erstmals serienmäßig eingesetzt wird. Dieser Lack ist erheblich weniger kratzempfindlich als konventionelle Klarlacke, was sich auf die Robustheit und die Wertstabilität der so lackierten Fahrzeuge günstig auswirken wird. Bevor dieses Produkt jedoch entwickelt werden konnte, waren umfangreiche grundlegende Untersuchungen nötig, bis ein Weg gefunden wurde, in einem organischen Decklack nanoskalierte Keramikpartikel selbstorganisiert einzubinden.

Es gibt zahlreiche weitere Beispiele, wie aus grundlegenden Untersuchungen – teilweise erst nach Jahrzehnten – letztendlich Produkte hervorgegangen sind. Wie sind in diesem Zusammenhang nun ionische Flüssigkeiten in der Elektrochemie zu betrachten? Wie bereits erwähnt: Man weiß schon seit 1914, dass Ethylammoniumnitrat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$) bei Raumtemperatur flüssig ist, wobei man später herausfand, dass hierfür eine geringe Menge an Wasser (ca. 300 ppm) notwendig ist. Anfang der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts entdeckte man, dass aus Aluminiumchlorid und einigen organischen Halogeniden sog. „Raumtemperatursalzschnmelzen“ entstehen, aus denen man prinzipiell Aluminium abscheiden kann. Im Hinblick auf den Korrosionsschutz von z.B. Stahl wäre eine dünne nanoskalierte eloxierte Aluminiumschicht auf einfachem Baustahl hochinteressant, und zu diesem Ziel wurden in den USA damals einige Anstrengungen unternommen. Da AlCl_3 jedoch extrem hygroskopisch ist, wurden die Versuche damals eingestellt und erst wieder Anfang der 80er Jahre aufgenommen, als die Inertgastechnik zu moderaten Preisen verfügbar wurde und man AlCl_3 so reproduzierbar handhaben konnte. In den letzten 20 Jahren haben diese „Raumtemperatursalzschnmelzen“ v.a. in der elektrochemischen Grundlagenforschung großes Interesse gefunden, weil sie gegenüber wässrigen Medien über elektrochemische Fenster von immerhin schon bis zu 4 Volt (Wasser: 1,23 Volt) verfügen, also Elemente wie Aluminium und solche, die edler sind, elektrochemisch abgeschieden werden können. Die meisten Arbeiten in der Literatur handeln von der Abscheidung von Aluminium und seinen Legierungen; auch wurden Versuche unternommen, Verbindungshalbleiter wie Galliumarsenid und Indiumantimonid elektrochemisch abzuscheiden. Solche Halbleiter sind z.B. interessant für die Herstellung von Leuchtdioden und optischen Sensoren. Man muss jedoch festhalten, dass sich im Gegensatz zu Hochtemperatursalzschnmelzen, die großtechnisch für die elektrochemische Metallgewinnung eingesetzt werden, aus solchen „Raumtemperatursalzschnmelzen“ auf der Basis von AlCl_3 bisher kein verwertbarer technischer Prozess entwickeln konnte. In diesem Zusammenhang müssen nun die Aktivitäten der letzten etwa fünf Jahre betrachtet werden. Man fand nämlich heraus, dass es möglich ist, „Raumtemperatursalzschnmelzen“ zu synthetisieren, die an Luft stabil sind und elektrochemische Fenster von 5 bis 6 Volt erreichen können. Da in der community mit dem Begriff „Raumtemperatursalzschnmelze“ überraschenderweise immer auch hohe Temperaturen assoziiert wurden, wie der Autor dieses Beitrags in Vorträgen auf wissenschaftlichen Tagungen selber erfahren durfte, hat man für solche Systeme den Begriff „Ionische Flüssigkeit“ eingeführt.

Ionische Flüssigkeiten sind demnach per definitionem niedrig schmelzende Salze mit Schmelzpunkten unter 100 °C (SEDDON 1996, 1997). Seit einigen Jahren gewinnen sie wegen ihrer außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften in der Grundlagenforschung immer mehr an Bedeutung. Im März 2003 wurde sogar ein erster großtechnischer Prozess, das BASIL[®]-Verfahren der BASF (SEDDON 2003), vorgestellt, bei dem eine ionische Flüssigkeit in einer organisch-chemischen Synthese zum Einsatz

kommt. Von ihrer Entwicklung kann man die ionischen Flüssigkeiten, also die ionischen Schmelzen mit Schmelzpunkten unter 100 °C, in drei Kategorien einteilen:

- Systeme basierend auf Aluminiumchlorid und verschiedenen organischen Salzen wie z.B. N-Butylpyridiniumchlorid und die 1,3-Dialkylimidazoliumhalogenide (WILKES et al. 1982; HUSSEY 1994; CARLIN, WILKES 1994)
- Systeme basierend auf organischen Kationen wie z.B. den 1,3-Dialkylimidazolium-Ionen (siehe Bild 1) und perfluorierten Anionen wie BF_4^- , PF_6^- und SbF_6^- (WILKES, ZAWOROTKO 1992; BONHÔTE et al. 1996; SUAREZ et al. 1996; HAGIWARA, ITO 2000) und
- Systeme basierend auf organischen Kationen wie z.B. den 1,3-Dialkylimidazolium-Ionen, disubstituierten Pyrrolidinium-Ionen und verschiedenen hydrolysestabilen Anionen, wie z.B. Tosylat, Trifluormethylsulfonat, Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid und andere (BONHÔTE et al. 1996; WASSERSCHIED, KEIM 2000).

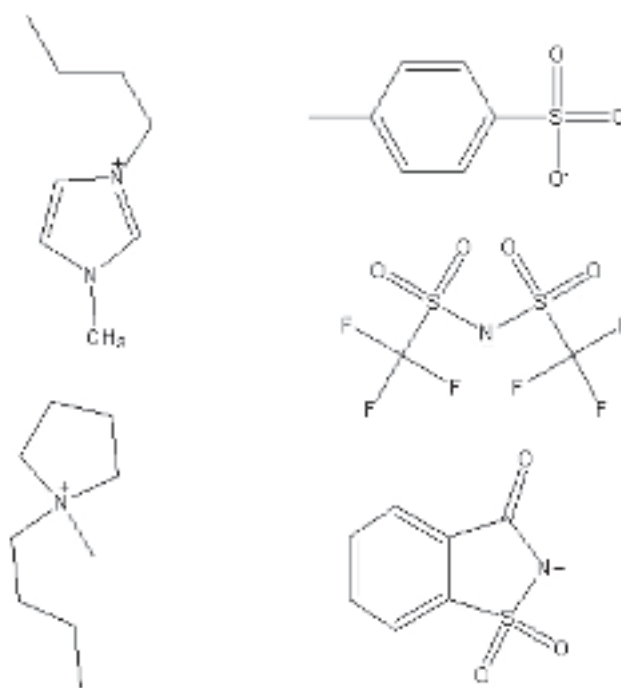


Bild 1: Einige interessante Kationen und Anionen für ionische Flüssigkeiten

(Kationen: 1-Butyl-3-methylimidazolium und 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium; Anionen: Tosylat, Bis-(trifluormethylsulfonyl)imid und Saccharinat)

In Bild 1 sind einige interessante Ionen gezeigt; es sollte jedoch betont werden, dass theoretisch bis zu 10^{18} ionische Flüssigkeiten möglich sind, die die obigen Kriterien erfüllen (WASSERSCHIED, WELTON 2002). Sehr viele dieser Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur wasserklar, geruchlos und nicht brennbar. Sie können des Weiteren leicht aufbereitet werden, was sie für eine nachhaltige Forschung auf dem Gebiet der „Grünen Chemie“ (green chemistry) prädestiniert.

Für die elektrochemische Grundlagenforschung, in der ionische Flüssigkeiten erfreulicherweise nun mit steigendem Interesse eingesetzt werden, haben diese neuartigen Lösemittel einige sehr wichtige Eigenschaften:

- die elektrochemischen Fenster können Werte von 5 bis 6 Volt errei- ►

- chen, im Vergleich zu nur etwa 1,2 Volt bei Wasser,
- einige Systeme besitzen bei Temperaturen bis zu 350 °C keinen messbaren Dampfdruck,
- die spezifischen ionischen Leitfähigkeiten können bis zu $10^{-1} (\Omega\text{cm})^{-1}$ betragen,
- einige Systeme sind praktisch nicht mischbar mit Wasser oder verschiedenen organischen Lösemitteln, und sie können sehr leicht bis auf Wassergehalte unter 1 ppm getrocknet werden.

Die genannten Eigenschaften sind für die elektrochemische Grundlagenforschung durchaus bemerkenswert, wenn man berücksichtigt, dass Wasser mit seinem sehr begrenzten Potentialfenster von nur etwa 1,2 Volt bestenfalls erlaubt, Elemente abzuscheiden, die edler sind als Wasserstoff, also z.B. Kupfer und Silber. Ionische Flüssigkeiten erlauben jedoch, technisch bedeutende unedle Elemente wie Aluminium, Germanium und Silizium oder aber auch Verbindungshalbleiter wie GaSb, GaP abzuscheiden, sogar nanoskaliert (ENDRES 2001; ENDRES, ZEIN EL ABEDIN 2002; ENDRES et al. 2003). Nanokristalline Halbleiter sind für die Technik sehr bedeutend, weil ihre Bandlücke eine Funktion des Partikeldurchmessers ist (*quantum confinement*) und somit vielleicht einmal optische Sensoren oder LASER bzgl. ihrer Wellenlänge maßgeschneidert elektrochemisch hergestellt werden können. Eine industrielle elektrochemische Routine wäre im Hinblick auf den geringen apparativen Aufwand und der damit im Vergleich zu den klassischen physikalischen Methoden verbundenen Kostenreduktion eine große Bereicherung. In der Halbleitertechnologie, in der schon heute die Kupferkontakte auf Chips elektrochemisch aufgebracht werden, wäre es von großer Bedeutung, z.B. dünne funktionale Siliziumschichten gezielt elektrochemisch herzustellen und zu dotieren und auf dieser Basis einige Struktureinheiten auf einem Halbleiter-Chip elektrochemisch aufzubauen. Dass es möglich ist, Silizium und Germanium aus ionischen Flüssigkeiten abzuscheiden, wurde bereits demonstriert (ENDRES 2001; ENDRES, ZEIN EL ABEDIN 2002; BUKOWSKI et al. 2002) (siehe auch **Bild 2** und **3**). Ein elektrochemischer Prozess mit Ionischen Flüssigkeiten macht somit Elemente zugänglich, die aus wässrigen Medien nicht abgeschieden werden können.

Ionische Flüssigkeiten erlauben auch, Aluminium und seine Legierungen

nanokristallin elektrochemisch abzuscheiden (ENDRES et al. 2003) (**Bild 4**). Interessant sind solche nanokristallinen Leichtmetalle für den Leichtbau; denn es ist bekannt, dass die Härte eines Materials mit abnehmender Korngröße um einen Faktor bis 5 zunehmen kann (GLEITER 1989). Gerade bei Aluminium-Mangan-Legierungen, wie sie z.B. im Automobilbau zum Einsatz kommen, ist eine Verbesserung von Zugfestigkeit und Härte durch einfache Variation der Korngröße einer Legierung von großer Bedeutung für weitere Gewichtsreduktion. Korngrößen im Nanometer-Maßstab öffnen völlig neue Werkstofffenster. Nanokristallines Aluminium, das von uns herge-

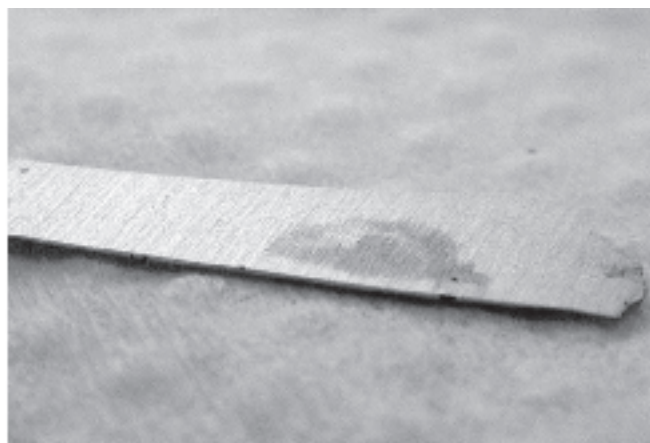


Bild 4: Elektrochemisch aus einer ionischen Flüssigkeit hergestelltes Aluminiumblech

Die Dimensionen sind ca. 6 cm x 2 cm; die Dicke beträgt 2 mm. Die volumengemittelte Korngröße der Aluminiumkristallite beträgt 20 nm. Dieses Blech besitzt eine um den Faktor 2,5 höhere Härte und Zugfestigkeit als eine mikrokristalline Referenzprobe

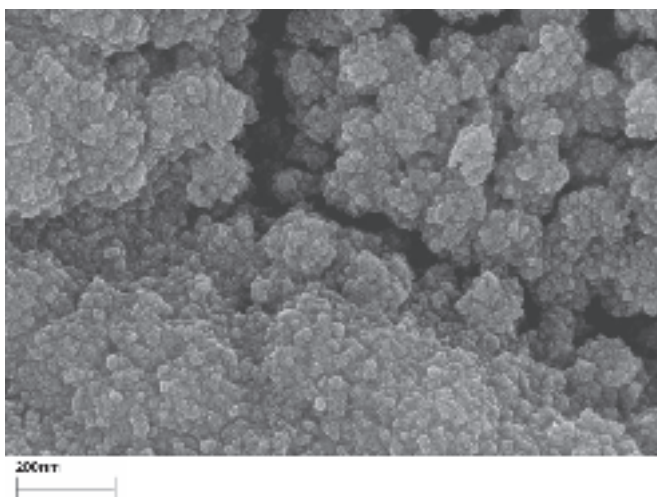


Bild 2: Hochauflöstes rasterelektronenmikroskopisches Bild von Germanium

Das Germanium wurde aus Germaniumtetrachlorid (GeCl_4) in einer ionischen Flüssigkeit abgeschieden. Die kleinsten Germaniumkristallite sind nur wenige Nanometer groß. Sie liegen in einem Größenbereich, in dem Quanteneffekte zu erwarten sind

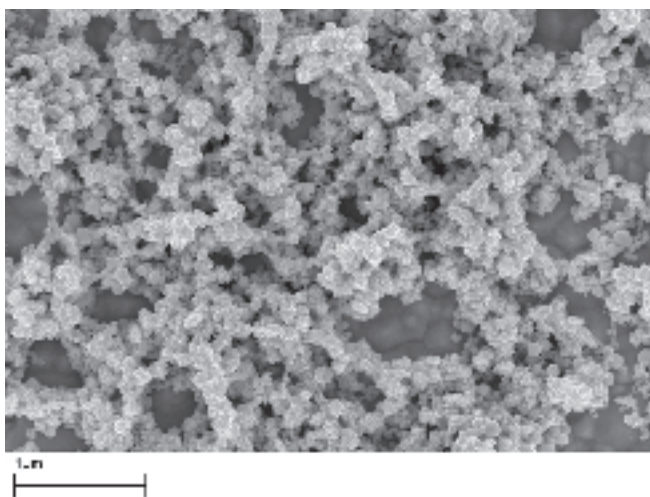


Bild 3: Hochauflöstes rasterelektronenmikroskopisches Bild von Silizium

(aus Siliziumtetrachlorid (SiCl_4) in einer ionischen Flüssigkeit abgeschieden)

Wie auch bei Germanium sind die kleinsten Kristallite nur wenige Nanometer groß, so dass auch hier Quanteneffekte zu erwarten sind

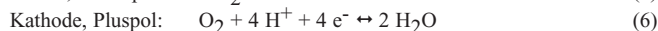
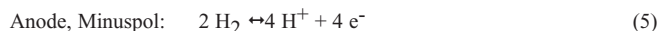
stellt wurde, ist z.B. um den Faktor bis zu 2,5 härter als eine mikrokristalline Referenzprobe (ENDRES et al. 2003).

Die hohe thermische Stabilität, die gute ionische Leitfähigkeit sowie die weitgehende Unmischbarkeit einiger ionischer Flüssigkeiten mit Wasser und einer Vielzahl organischer Lösemittel, wie z.B. Methanol, eröffnen ferner ganz neue Perspektiven für Brennstoffzellen, bei denen ähnlich wie in einer Batterie oder einem Akkumulator chemische in elektrische Energie umgewandelt wird. Auf diesem Gebiet herrscht gegenwärtig eine Stagnation, wobei die notwendige Membran der kritischste Teil ist und daher hier dringend Forschungsbedarf besteht. In gewöhnlichen Niedertemperatur-Brennstoffzellen wird eine protonenleitende Polymermembran als Elektrolyt eingesetzt (meistens Nafion®), die bereits bei Raumtemperatur eine gute Leitfähigkeit für Protonen aufweist. Eine solche Brennstoffzelle liefert schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur im Wasserstoff-Betrieb gute Wirkungsgrade. In einer Brennstoffzelle wird z.B. die aus dem Chemieunterricht bekannte Knallgasreaktion



in elektrische Energie umgewandelt. Wasserstoff und Sauerstoff werden durch eine protonenleitende Membran räumlich getrennt. Auf beide Seiten der Membran werden Edelmetalle wie z.B. Platin aufgebracht, die als Katalysatoren und Elektroden fungieren. Wenn man nun auf einer Seite konstant Wasserstoff zuführt und auf der anderen Seite Sauerstoff, misst man bei Raumtemperatur eine Spannungsdifferenz um 1 Volt. Schließt man nun einen elektrischen Verbraucher an, laufen an den Elektroden die folgenden

Teilreaktionen ab:



An der Anode wird also Wasserstoff in Protonen und Elektronen zerlegt. Erstere wandern durch die Membran zur Kathode, wo zusammen mit den Elektronen, die über eine elektrische Kontaktierung zur Kathode fließen, Sauerstoff zu Wasser reduziert wird. **Bild 5** zeigt schematisch den Aufbau einer Brennstoffzelle. Ein Nachteil dieser Brennstoffzellen ist, dass die hohe Protonenleitfähigkeit von Nafion oder anderen protonenleitenden Membranen an einen hohen Wassergehalt in der Membran gebunden ist. Der sinnvolle Temperaturbereich ist damit auf Werte zwischen 0 und maximal 110 °C begrenzt: Bei höheren Temperaturen trocknet die Membran schnell aus, bei niedrigeren Temperaturen kann das Wasser in der Membran gefrieren, jeweils mit der Folge, dass der Wirkungsgrad wegen Ohmscher Spannungsverluste drastisch abnimmt. Andererseits wären höhere Temperaturen für die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktionen sowie für die Leitfähigkeit der Membran von großer Bedeutung. Hier wurde vor kurzem der Einsatz Ionischer Flüssigkeiten diskutiert (DOYLE et al. 2000). So wurde auf der ACS-Tagung in New York 2003 berichtet, dass Brennstoffzellen auf der Basis Ionischer Flüssigkeiten bei Temperaturen um 150 °C a priori zur Nafion-basierten Brennstoffzelle gleichwertige Strom/Spannungs-Kennkurven liefern, und zwar ohne jegliche Optimierung. Temperaturen bis zu 250 °C sind ein durchaus erreichbares Ziel. Im Hinblick auf die Kinetik der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden, die Leitfähigkeit der Membran und die Vergiftung der Katalysatoren wären hohe Temperaturen von großem Vorteil für den erzielbaren Wirkungsgrad. Es ist daher offensichtlich, welches enorme Potential Ionische Flüssigkeiten auch für Brennstoffzellen haben.

Festzuhalten bliebe also, dass ionische Flüssigkeiten faszinierende Perspektiven für die grundlagen- und anwendungsorientierte Elektrochemie bieten und dort sicherlich große Bedeutung gewinnen werden. Die möglichen Anwendungen reichen von der elektrochemischen Synthese optischer Sensoren, Halbleiterchips oder nanokristalliner Leichtmetalle als Werkstoff bis hin zu neuartigen Brennstoffzellen, die die Lücke zwischen der Polymer-elektrolytbrennstoffzelle (PEM) und der Festelektrolytbrennstoffzelle (SOFC) schließen könnten. Sehr erfreulich ist auch, dass sich auch die Industrie für diese neuartigen Elektrolyte interessiert und daher die Grundlagenforschung und die Anwendung Hand in Hand an der Entwicklung wirtschaftlich verwertbarer Produkte arbeiten.

Für weitere Informationen sei auf zwei Übersichtsartikel des Autors verwiesen: ENDRES 2002 und 2004.

Prof. Dr. Frank Endres
Institut für Metallurgie
Robert-Koch-Straße 42
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-3141
Fax: 05323/72-2460
E-Mail: frank.endres@tu-clausthal.de

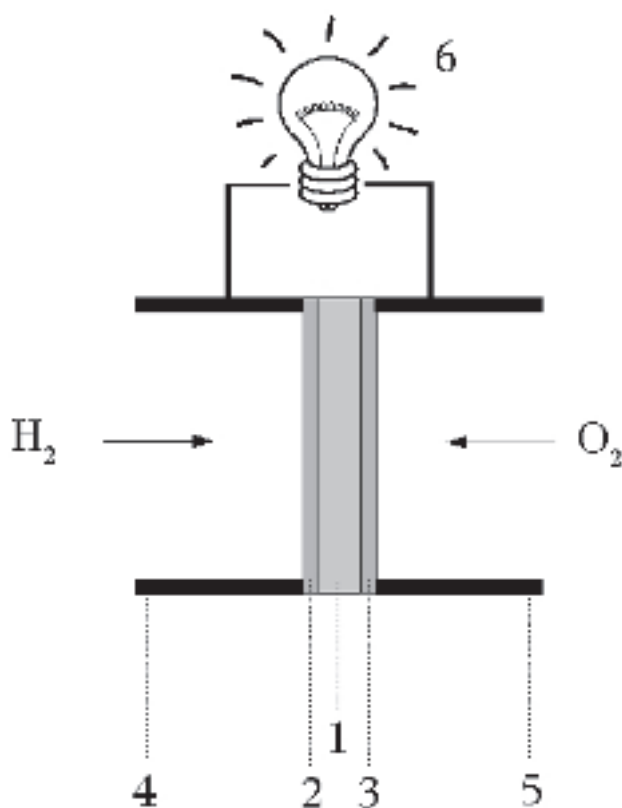


Bild 5: Schema einer Brennstoffzelle

(1): protonenleitende Membran, (2), (3): Schicht aus Edelmetallkatalysatoren, (4): Gaszufuhr für Wasserstoff, (5) Gaszufuhr für Sauerstoff, Gasabfuhr, (6): elektrischer Verbraucher