



UNIVERSITÄT ROSTOCK

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie
Abteilung Anorganische Festkörperchemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

Vorlesung

Anorganische Chemie VI – Materialdesign

Heute: Ionische Flüssigkeiten



Was sind „Ionische Flüssigkeiten“ ?

Definition:

- Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) sind **Salze**, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C haben!
- ILs bestehen aus **diskreten Ionen**!
- Raumtemperatur-Ionische Flüssigkeiten (Room temperature ionic liquids, RTILs) sind Salze, die bereits **unterhalb Raumtemperatur** flüssig sind!





Was sind „ionische Flüssigkeiten“ ?

Erkenntnisse aus der Erstsemestervorlesung:

Die Kräfte, die zwischen den Ionen in Salzen wirken und die physikalische Größen wie Schmelz- und Siedepunkte grob, in erster Näherung bestimmen, werden durch das Coulomb'sche Gesetz beschrieben:

$$F = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0 \epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}$$

Negative (-)

Positive (+)

Ergo:

Ladung(sdichte) runter ↓, Abstände rauf ↑

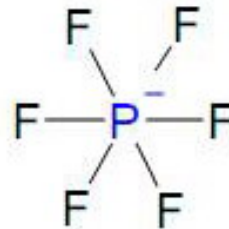
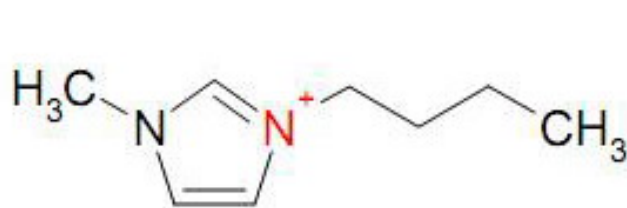
→ Schmelzpunkte gehen runter ↓



Was sind „ionische Flüssigkeiten“ ?

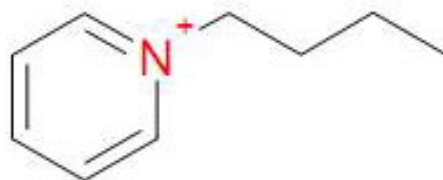
Zwei Beispiele für ILs:

(1) 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate



(2) N-butylpyridinium

tetrafluoroborate



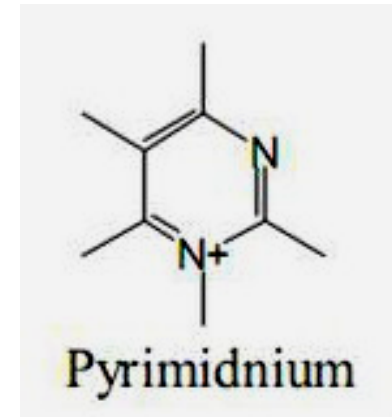
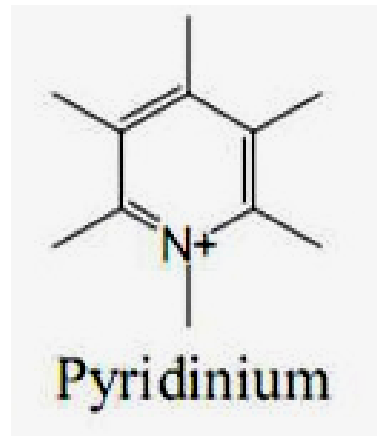


Was sind „Ionische Flüssigkeiten“ ?

Extrem große Anzahl unterschiedlicher ILs möglich!

Kationen:

- Ammonium
- Tetraalkyl-/aryl-ammonium
- Guanidinium
- Imidazolium
- Morpholinium
- Phosphonium
- Piperidinium
- Pyridinium
- Pyrrolidinium
-

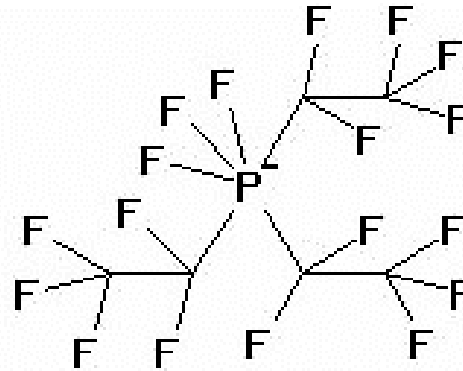




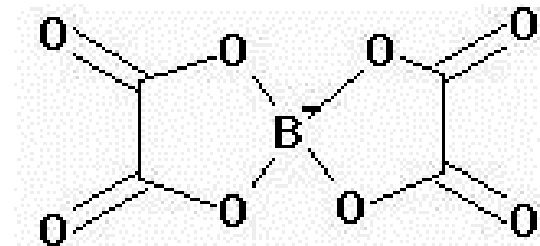
Was sind „Ionische Flüssigkeiten“ ?

Anionen:

- Acetate
- Amide und Imide
- Borate
- Cyanate
- Halogenide
- Phosphate und Phosphinate
- Sulfate und Sulfonate
-



tris(pentafluor-ethyl)trifluor phosphat



bis-(oxalato(2-)-O,O⁺]borat



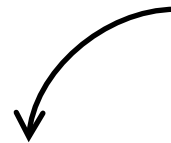
Was sind „Ionische Flüssigkeiten“ ?

Schmelzpunkte

Salz	Schmp. [°C]
NaCl	803
KCl	772
[MMIm]Cl	125
[EMIm]Cl	87
[BMIm]Cl	65

Schmelzpunkt hängt ab von:

- Symmetrie des Kation
- Größe der intermolekularen Wechselwirkungen
- Ladungsverteilung



Struktur-Zusammensetzungs-Eigenschaftsbeziehungen;
Modernen quantenmechanische Methoden, **DFT**

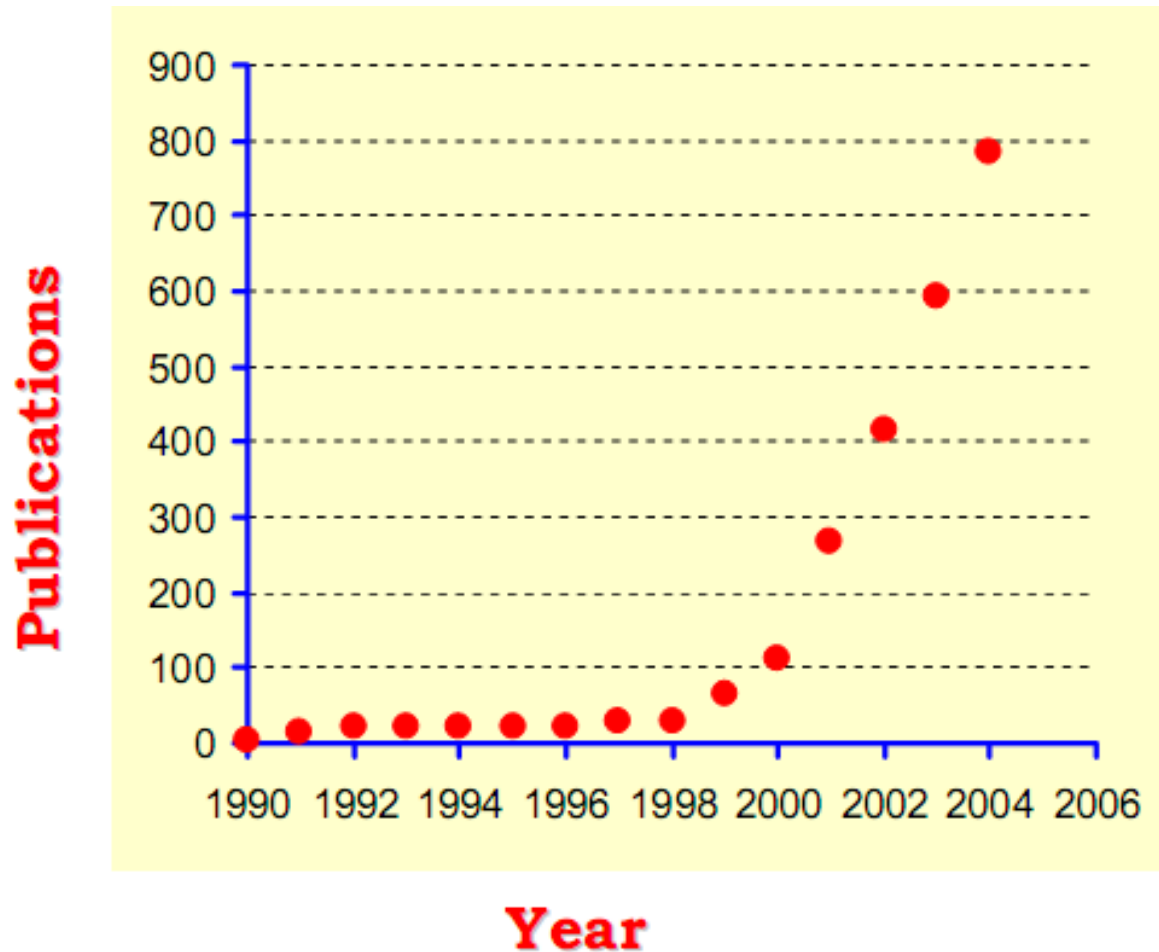


Kleiner historischer Rückblick

- 1888 Erste IL: Ethanolammoniumnitrate, Schmp. 52-55 °C
- 1914 Erste RTIL: Ethylammoniumnitrate, m.p. 12 °C
Paul Walden !!!
- 1948 Entwicklung von ILs mit Chloroaluminat-Anionen
- 1970er' IL basierend auf 1,3-Dialkylimidazolium und 1-Alkylpyridinium Halogeniden und Tetrahalogenidoaluminaten
- 1980er Erste Veröffentlichung über ILs als Reaktionsmedien und Katalysatoren für organische Reaktionen



Kleiner historischer Rückblick





Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

Warum das große wissenschaftliche und technische Interesse?

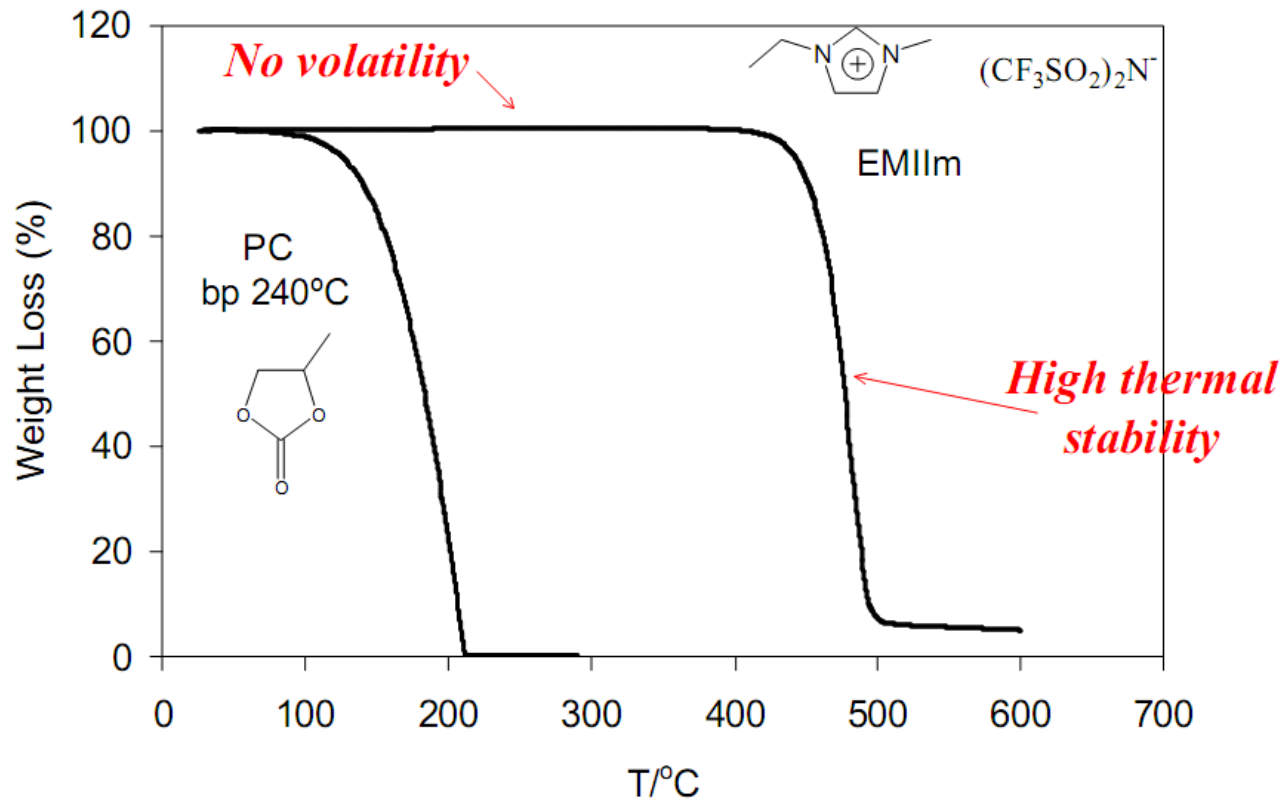
→ Eigenschaften!

- Kaum messbarer Dampfdruck → „Green solvent/chemistry“ (200 Mio. Tonne VOC's in Atmosphäre/Jahr)
- Schwer brennbar → Sicherheitsfaktor
- Weiter Flüssigkeitsbereich bis zu 500 °C
- Gute Dispergiereigenschaften
- Ausgezeichnete Lösungseigenschaften für organisch und anorganische Substrate
- Steuerbare Eigenschaften



Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

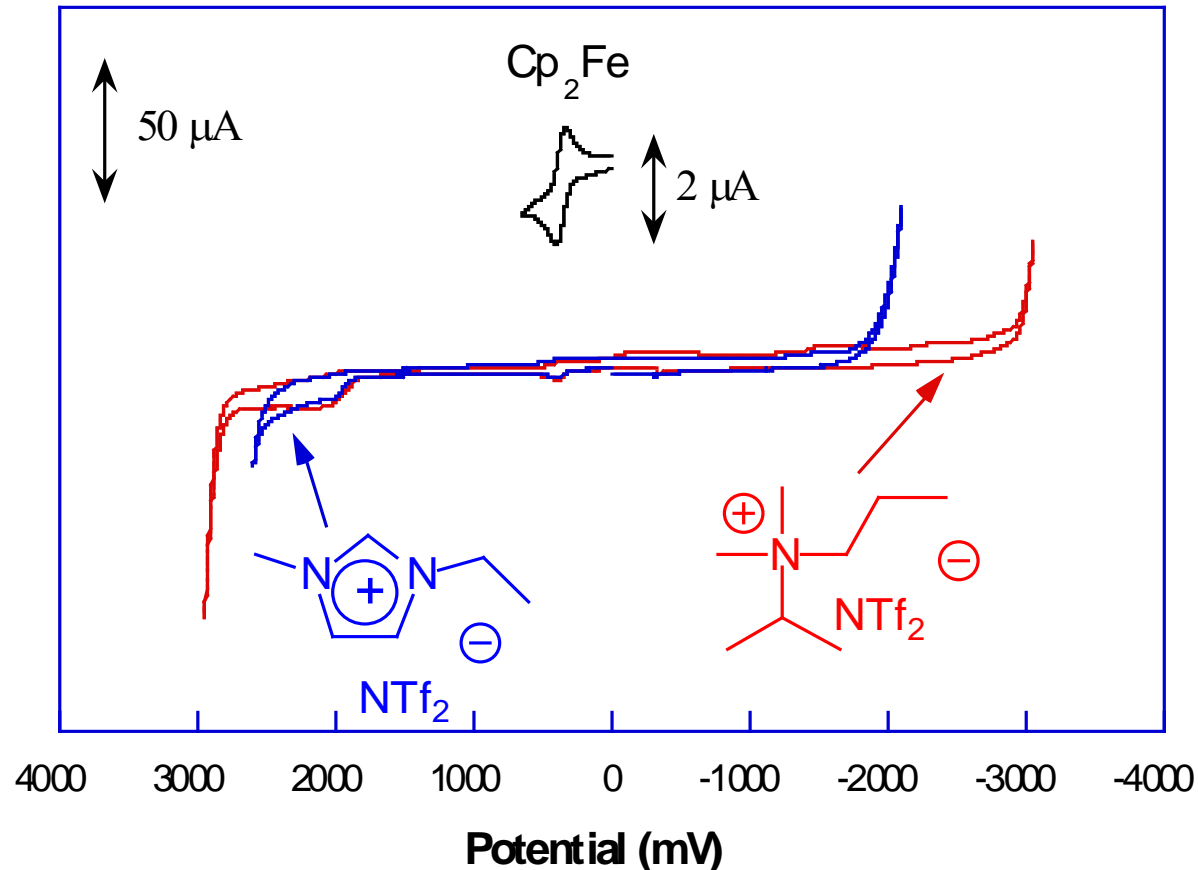
- Hohe thermische Stabilität bis zu 400 °C



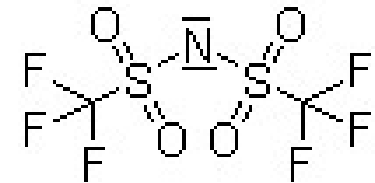


Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

- Weites elektrochemisches Fenster von bis zu 6 V



NTf₂: Bis-(trifluoromethylsulfonyl)-amid





Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

- Hohe Ionenleitfähigkeiten → Elektrolyte

Electrolyte	Conductivity, mS/cm, 22°C	Conductivity, mS/cm, and physical appearance at -50°C
1.0M LiPF ₆ /EC:EMC (1:3)	8.8	0.56 (<i>glass</i>)
1.0M LiPF ₆ /EC:DMC:DEC:EMC (1:1:1:3)	9.0	0.68 (<i>viscous liquid</i>)
Covalent IL-A	21.0	6.35 (<i>liquid</i>)
Covalent IL-B	19.2	6.00 (<i>liquid</i>)
Covalent IL-C	16.7	4.80 (<i>liquid</i>)



Anwendungsbereiche Ionischer Flüssigkeiten

INNOLUBE™

Hochleistungsschmierstoffe

Elektrisch leitfähige Schmierstoffe



INNOVAC™

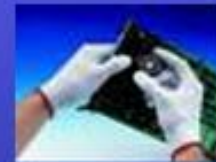
Pumpenflüssigkeit für Vakuumpumpen

Kompressorenflüssigkeit für Schraubenkompressoren



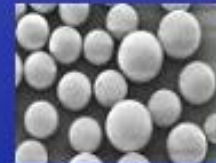
INNOSTAT™

Antistatika für Kunststoffe



INNODISPERS™

Dispergiermittel für Nanopartikel





Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

Wälzlager in frequenzgesteuerten Motoren: INNOLUBE™ fungiert als elektrisch leitfähiger Schmierstoff



Vorteile:

- Höhere Leitfähigkeiten erreichbar
- Keine Einarbeitung von festen Partikeln notwendig, die die tribologischen Eigenschaften verschlechtern
- Deutliche Reduzierung des Durchschlagsrisikos im Wälzlager

Homogenisierung von Farbpigmenten: AMMOENG™ fungiert als Dispergiemittel



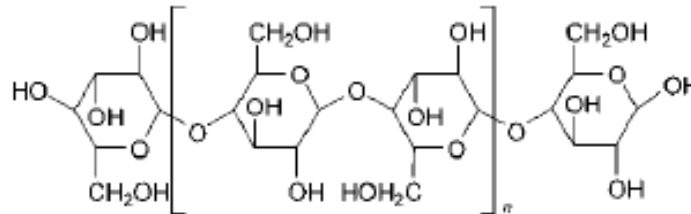
Vorteile:

- Vereinfachte Logistik
- Vermeidung von VOCs
- Einsatz von wasserbasierten Farbpigmenten möglich



Eigenschaften Ionischer Flüssigkeiten

Verarbeitung von Cellulose:



Cellulose: unlöslich in Wasser und gewöhnlichen LM, Nur CS₂.

Cellulose läßt sich bis zu 25 Massen-% in [BMIm]Cl bei 100 °C auflösen und verarbeiten.