

Anorganische Flüssigkeiten

Flüssige organisch-anorganische Nanokomposite: neuartige Elektrolyte und Eisenoxid-Fluide

Bernd Smarsly* und Helena Kaper

Stichwörter:

Ferrofluide · Ionische Flüssigkeiten · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Polyoxometallate · Leitfähige Materialien

Organisch-anorganische Nanokomposite gelten seit einigen Jahren als Schlüsselmaterialien für Zukunftstechnologien wie Energieversorgung, -lagerung und -herstellung (Brennstoffzellen, Batterien, Solarzellen) sowie die Informationstechnologie. Im Idealfall liefert die Vermischung der anorganischen mit der organischen Komponente ein noch im Nanometerbereich homogenes Komposit, das die physikalisch-chemischen Eigenschaften beider Ausgangssubstanzen vereint.^[1]

Hinsichtlich der organischen Komponente konzentrierte sich die Forschung bisher hauptsächlich auf Polymere (z.B. in Protonenaustauschmembranen in Brennstoffzellen).^[2] Als interessante anorganische Komponente kommen z.B. Halbleiter wie TiO₂, CdS oder magnetische Oxide in Betracht. Eines der prominentesten aktuellen Beispiele für solche Nanokomposit-Materialien sind neuartige feste Solarzellen: Sie basieren auf Filmen, die halbleitendes, nanokristallines TiO₂, einen Elektrolyten sowie einen lichtempfindlichen Farbstoff als Hauptbestandteile enthalten.^[3] Weitere mögliche anorganische Komponenten sind magnetische Nanopartikel wie Fe₂O₃, die für jede Art flüssiger magnetischer Materialien Verwendung finden könnten.^[4]

Berücksichtigt man diese möglichen Anwendungen, sollten die Komposite mindestens den folgenden Anforderungen genügen: hohe Leitfähigkeit des Elektrolyten, geringer Dampfdruck und ausreichende thermische Stabilität der organischen Komponente (z.B. in Bezug auf die Leitfähigkeit), optimale Viskosität, homogene Verteilung der organischen und der anorganischen Phase im Nanometerbereich (d.h. Vermeidung makroskopischer Phasentrennung), lösungsmittelfreie Verarbeitung, eine ausreichend hohe chemische Stabilität (elektrochemisch stabil sowie redox- und hydrolysestabil) und ein verbessertes Fließvermögen (Filme). Die Eigenschaften der anorganischen und der organischen Spezies sollten im Komposit erhalten bleiben, aber darüber hinaus könnten auch neue, vorteilhafte Funktionen gewonnen werden.

Viele dieser grundlegenden Ansprüche werden von den bisher verfügbaren Materialien nicht oder nur unzureichend erfüllt. So hängen einige der Probleme von wässrigen, ionenleitenden Nanokompositmembranen, die in Brennstoffzellen verwendet werden, mit der Natur des Wassers in der Membran sowie mit dem Unterschied in mechanischer Stärke und der Duktilität als Funktion des Wassergehaltes zusammen.^[2,5] Zudem können auf Wasser basierende Elektrolyte nur bei relativ niedrigen Temperaturen verwendet werden, ein schwerwiegendes Hindernis für eine Anwendung in Brennstoffzellen. Aus diesem Grund sind besonders für wiederaufladbare Batterien und Brennstoffzellen nicht-wässrige Elektrolyte mit niedriger Viskosität von Interesse.^[6]

Ionische Flüssigkeiten (ILs; organische Salze mit einem Schmelzpunkt von weniger als 80°C) wurden als ideale Materialien ausgemacht, mit deren Hilfe einige dieser Unzulänglichkeiten überwunden werden könnten, da sie eine hohe Leitfähigkeit (sowohl protische als auch aprotische ILs sind bekannt) mit einer niedrigen Viskosität und einem besonders niedrigen Dampfdruck verbinden.^[7] So wurde erst kürzlich von ionischen Flüssigkeiten berichtet, die die Leitfähigkeit und Ionizität von Wasser haben und dabei eine ausreichend hohe Duktilität aufweisen.^[6,8] Diese Merkmale machen ionische Flüssigkeiten zu vielversprechenden Kandidaten als Elektrolytmedien in Brennstoffzellen und Solarzellen.^[9] Die meisten Entwicklungen auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten zielen bisher auf die Optimierung von Leitfähigkeit, Dampfdruck etc., dagegen wurde die Herstellung von Nanokompositen aus ionischen Flüssigkeiten mit anorganischen Spezies vernachlässigt. Wie kürzlich gezeigt, verhalten sich bestimmte ILs wie Template und bewirken die Bildung hochgeordneter, mesostrukturierter oxidischer Materialien.^[10,11] So mit entsprechen die Eigenschaften dieser Materialien mehreren der zuvor erwähnten Anforderungen an geeignete Nanokomposite.

Angesichts dieser neuen Entwicklungen haben Giannelis und Mitarbeiter kürzlich über einen weiteren wichtigen Ansatz zur Herstellung bisher nicht verfügbarer, organisch-anorganischer Nanokomposite mit „flüssigkeitsähnlichem“ Verhalten berichtet: Sie beschrieben Komposite, die auf Polyoxometallaten (POMs) basieren.^[12] Solche

[*] B. Smarsly, H. Kaper
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
Wissenschaftspark Golm
Am Mühlenberg, 14476 Potsdam-Golm
(Deutschland)
Fax: (+49) 331-567-9508
E-mail: smarsly@mpikg.mpg.de

POMs bestehen aus Übergangsmetallionenclustern, in denen die Metallzentren oktaedrisch durch Sauerstoffatome koordiniert sind und die verschiedene Formen wie Bälle oder Räder annehmen können.^[13] Protische feste POM-Leiter könnten als Elektrolyte in Brennstoffzellen interessant werden, ihre Anwendung ist allerdings limitiert durch die Empfindlichkeit der protischen Leitfähigkeit (besonders gegenüber Feuchtigkeit und Wärme). Eine elegante Strategie zur Verringerung der Empfindlichkeit ist der Schutz der POM-Oberfläche durch geeignete ionische organische Moleküle. So berichteten Kurth et al. und Polarz et al. über die Bildung geordneter, mesostrukturierter Aggregate aus Molybdän-POMs mit ionischen Tensiden, die sogar in organische Substanzen eingebettet werden konnten.^[14,15]

Giannelis et al. gingen einen Schritt weiter und erhielten ein lösungsmittel- und dampfdruckfreies flüssiges POM-Salz mit guter thermischer Stabilität, hoher Protonenleitfähigkeit und superionischem Verhalten.^[12] Sie verknüpften ausgewählte, Poly(ethylenglycol) (PEG) enthaltende quartäre Ammonium-Kationen mit POMs: In einer relativ einfachen Prozedur wird eine kommerziell erhältliche Heteropolysäure wie $H_3PW_{12}O_{40}$ mit Verbindungen wie $(CH_3)(C_{18}H_{37})N^+[(CH_2CH_2O)_nH]^-$ $[(CH_2CH_2O)_mH]Cl^-$ („ S^+Cl^- “) versetzt, wodurch ein Teil der Oberflächenprotonen ausgetauscht wird (Ausbeute 40 %) und sich $H_{3-x}S_xPW_{12}O_{40}$ ($x \approx 2$) bildet. Dabei nutzten die Autoren die niedrigen Viskositäten und Schmelzpunkte organischer Substanzen S^+ (die Kupplung mit PEG-Oligomeren ist eine weit verbreitete Technik, um den Schmelzpunkt und die Viskosität organischer Salze herabzusetzen).^[7] Dieses modifizierte POM weist bei Raumtemperatur eine Viskosität von 75 Pas auf, die bei 120 °C auf 0.5 Pas sinkt. Zum Vergleich: Wasser hat bei Raumtemperatur eine Viskosität von ca. 10⁻³ Pas und Honig von 0.104 Pas, und auch die Viskosität von ILs ist generell bedeutend niedriger – im Allgemeinen unter 0.1 Pas.^[7a,8]

Die Viskosität dieser „anorganischen Flüssigkeit“ auf POM-Basis ist also hoch, sie weisen aber über einen breiten Temperaturbereich noch eine akzeptable Leitfähigkeit auf, z.B. 6 × 10⁻⁴ Scm⁻¹ bei 140 °C. Im Vergleich zur

Leitfähigkeit eines entsprechenden festen, Kalium-substituierten POM ist die des flüssigen POM-Salzes enorm: Sie übertrifft jene des Kalium-Analogons um drei Größenordnungen. Die Autoren schreiben diese hohe Leitfähigkeit superionischem Verhalten zu. Die gute Protonenleitfähigkeit und der flüssigkeitsähnliche Zustand solcher POM-Salze bieten Perspektiven für Anwendungen in Brennstoffzellen oder in der Katalyse. Darüber hinaus könnten die magnetischen, elektrochemischen und optischen Eigenschaften der POMs auf dem Weg über ionische Flüssigkeiten auch in der organischen Chemie genutzt werden.

Vor kurzem beschrieben Giannelis und Mitarbeiter auch die Herstellung anorganischer, flüssigkeitsähnlicher oxidischer Nanopartikel durch Oberflächenfunktionalisierung von Organosilanen (Abbildung 1).^[16] Dabei wird im

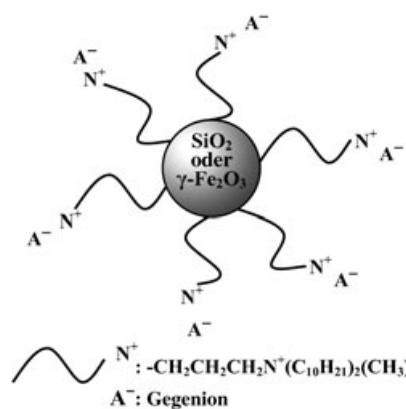


Abbildung 1. Bindung der SiO_2 - oder $\gamma-Fe_2O_3$ -Nanopartikel an flüssige organische Salze. A^- : Poly(ethylenglycol)-Sulfonat-Ion.

ersten Schritt die Oberfläche von SiO_2 -Nanopartikeln durch Kondensation von Oberflächensilanolgruppen mit einem geladenen Organosilan, $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3]N^+(CH_3)(C_{10}H_{21})_2Cl^-$, modifiziert. Dazu wird eine Lösung des Organosilans in Methanol zu einer wässrigen Suspension der SiO_2 -Partikel gegeben, und der ausgefallene Niederschlag wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gealtert. Die Art des Gegenions bestimmt, ob ein bei Raumtemperatur flüssiges Salz erhalten wird oder nicht: Während ein einfaches Chlorid-Ion ein gewöhnliches festes Salz liefert, führt ein an die Oberflächenmodifizierung

angeschlossener Ionenaustausch gegen ein komplexeres PEG-Sulfonat-Ion zum erwünschten flüssigen Salz. Dazu wurde das Chloridderivat mit einer wässrigen Lösung von $R(OCH_2CH_2)_7O(O_2)_3SO_3^A K^+$ ($R = C_{13-}$ bis C_{15} -Alkylkette) versetzt. Das Produkt enthält einen hohen organischen Anteil von ca. 75 Gew.-%, und die Temperaturabhängigkeit der Ionleitfähigkeit sowie das rheologische Verhalten ($G'' > G'$) entsprechen den Eigenschaften einer typischen Flüssigkeit. Im Unterschied dazu liefern Isostearat (organischer Anteil: 50 Gew.-%) und Oleat (organischer Anteil: 40 Gew.-%) als Gegenionen bei Raumtemperatur relativ viskose, gelähnliche Materialien, die erst oberhalb von 120 °C weniger viskos werden. Dieser Vergleich verdeutlicht die starke Abhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung. Im aus den SiO_2 -Nanopartikeln erhaltenen flüssigen Salz wurde Pyrrol gelöst und polymerisiert (Abbildung 2). Dies ist ein Beispiel für die erfolgreiche Verwendung anorganischer flüssiger Salze als Reaktionsmedium zur Herstellung interessanter organisch-anorganischer Komposite mit zusätzlichen Funktionen.

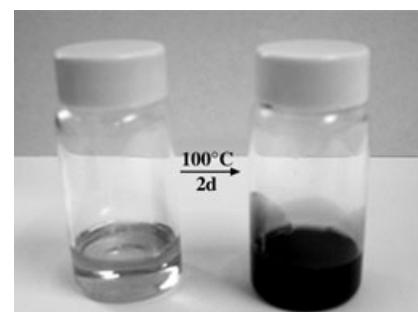


Abbildung 2. Auf SiO_2 -Nanopartikeln basierendes flüssiges Salz mit Pyrrol vor (links) und nach der Polymerisation (rechts).

Die Herstellung flüssiger Salze aus $\gamma-Fe_2O_3$ (Maghemit) ist eine bedeutende Erweiterung der kürzlich beschriebenen Strategien zur Oberflächenmodifizierung von Eisenoxid-Nanopartikeln.^[17] Die Synthese ähnelt stark der oben beschriebenen zur Herstellung von SiO_2 -Partikeln: Zunächst wird eine Suspension aus $\gamma-Fe_2O_3$ in alkalischer wässriger Lösung (pH 10) mit dem Organosilan versetzt, wobei das entsprechende

Chloridsalz gebildet wird. Anschließend wird durch Ionenaustausch gegen das PEG-Sulfonat-Ion das gewünschte Sulfonatderivat hergestellt. Da der Superparamagnetismus der Nanopartikel durch diese Prozedur nicht beeinflusst wird, erhält man ein lösungsmittelfreies, ionisch leitendes Eisenoxid-Fluid (einen „magnetischen Flüssigelektrolyten“). Anders als die „ SiO_2 -Flüssigkeiten“ verhält sich das Maghemit-System bereits bei Raumtemperatur wie ein relativ zähflüssiges Medium, das bei 40°C leichtflüssig wird. Für beide Arten von anorganischen Nanopartikeln sollten sich die rheologischen Eigenschaften durch die Wahl unterschiedlicher organischer Gegenionen optimieren lassen. Weitere Arbeiten auf diesem Gebiet sollten zudem eine Verbesserung der noch geringen ionischen Leitfähigkeit und eine Verringerung der hohen Viskosität der „anorganischen Flüssigkeiten“ zum Ziel haben, da diese Eigenschaften die Anwendung als Elektrolyte oder Reaktionsmedien limitieren.

Außer der Oberflächenfunktionalisierung von Nanopartikeln durch den Austausch des Gegenions wurden kürzlich noch andere „nanochemische“ Synthesewege zu Ferrofluiden beschrieben: Landfester et al. stellten einfache und verlässliche Strategien zur Herstellung stabiler Dispersionen von magnetischen Eisenoxidpartikeln sowohl in wässrigen als auch in nichtwässrigen Medien vor, die einen Feststoffgehalt bis zu 40% aufweisen.^[18] Ein gewisser Vorteil dieser Dispersionen ist ihre sehr viel niedrigere Viskosität als die der flüssigen Salze, was ihre Handhabung erleichtert. Allerdings zeigen die von Gianellis et al. eingeführten Materialien zum ersten Mal neben flüssigem und magnetischem Verhalten auch Ionenleitfähigkeit, was bei Dispersionen nur schwer zu erreichen ist.

Somit können die „anorganischen flüssigen Salze“ als wichtige Beispiele gelten, die das Potenzial der Nanochemie verdeutlichen, Materialien mit völlig neuen Eigenschaften zu liefern: Durch Kombination der physikalischen Eigenschaften anorganischer Substanzen, z. B. binärer oxidischer Nanopartikel oder POMs, mit denen organischer flüssiger Salze entsteht eine „Chimäre“ mit Merkmalen, deren Vereinigung in

einem homogenen Material zuvor für unmöglich gehalten worden war. Dies ist ein weiteres Beispiel für den wichtigen Beitrag, den organische flüssige Salze („ionische Flüssigkeiten“) für zukünftige Technologien leisten können.^[7,10]

Vielelleicht ist es nicht einmal notwendig, organische flüssige Salze über eine kovalente Bindung mit den Nanopartikeln zu verknüpfen: Kürzlich berichteten Antonietti und Mitarbeiter über eine Niedrigtemperatursynthese von kristallinen TiO_2 -Nanopartikeln in einer ionischen Flüssigkeit mit niedriger Viskosität.^[11] Auch in diesem Fall war die anorganische Substanz im flüssigen organischen Salz gut dispergiert, und das ohne eine kovalente Bindung zwischen der organischen und der anorganischen Komponente. Dieses Konzept wie auch der Ansatz von Giannelis et al. könnten als generelle Strategien bei der Herstellung von Batterien und Solarzellen zur Anwendung kommen, denn interessanterweise verbessern bestimmte flüssige Salze als Elektrolyte bedeutend die Stabilität von Titandioxid-Solarzellen des Grätzel-Typs.^[9] Eine „Vision“ ist hier der Gebrauch von farbstoffsensibilisierenden „ TiO_2 “-Flüssigkeiten zur Verbesserung von Handhabung und Umwandlungsrate dieser Solarzellen.

Die Herstellung flüssiger organisch-anorganischer Nanokomposite ist nicht nur ein großer Fortschritt in der Materialchemie, sie repräsentiert auch ein neues Konzept: Die Kombination geeigneter Nanopartikel mit ausgewählten ionischen Flüssigkeiten ermöglicht neue, einfache und rationale Strategien zur Herstellung anorganischer Flüssigkeiten mit optimierten Leitungseigenschaften und verbessertem rheologischem Verhalten.

Online veröffentlicht am 11. Mai 2005

- [1] *Functional Hybrid Materials* (Hrsg.: P. Gómez-Romero, C. Sanchez), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [2] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einstla, J. E. McGrath, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587–4612.
- [3] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- [4] R. Kaiser, G. Miskolcz, *IEEE Transactions on Magnetics MA G6* **1970**, *3*, 694.
- [5] Y. S. Kim, M. A. Hickner, L. Dong, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.* **2004**, *243*, 317–326.
- [6] W. Xu, C. A. Angell, *Science* **2003**, *302*, 422–425.
- [7] a) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789.
- [8] P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [9] P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, N. L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553–17559.
- [10] a) M. Antonietti, D. B. Kuang, B. Smarsly, Z. Yong, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5096–5100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4988–4992; b) Y. Zhou, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14960–14961.
- [11] a) Y. Zhou, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 544–550; b) Y. Zhou, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1452–1455; c) B. Smarsly, D. Kuang, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 892–900; d) D. Kuang, T. Brezesinski, B. Smarsly, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10543–10544.
- [12] A. B. Bourlinos, K. Raman, R. Herrera, Q. Zhang, L. A. Archer, E. P. Giannelis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15358–15359.
- [13] a) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 359–387; b) *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: A. Müller, M. T. Pope), Kluwer Academic, Dordrecht, **1994**; c) A. Müller, E. Krickemeyer, J. Meyer, H. Bögge, F. Peters, W. Plass, E. Diemann, S. Dillinger, F. Nonnenbruch, M. Randerath, C. Menke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2122–2124.
- [14] D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller, A. D. Chesne, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 385–393.
- [15] S. Polarz, B. Smarsly, M. Antonietti, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 457–461.
- [16] A. B. Bourlinos, R. Herrera, N. Chalkias, D. D. Jiang, Q. Zhang, L. A. Archer, E. P. Giannelis, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 234–237.
- [17] a) A. B. Bourlinos, A. Bakandritsos, V. Georgakilas, D. Petridis, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3226–3228; b) A. K. Boal, B. L. Frankamp, O. Uzun, M. T. Tuominen, V. C. Rotello, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3252–3256.
- [18] L. P. Ramírez, K. Landfester, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 22–31.