

Abschlussbericht über das Forschungsvorhaben

**Viskosität, Ober- und Grenzflächenspannung ionischer Flüssigkeiten mit
Lösemitteln aus der Dynamischen Lichtstreuung**

(Förderprojekt 2700 der Max-Buchner-Forschungstiftung)

Prof. Dr.-Ing. Alfred Leipertz, Prof. Dr.-Ing. Andreas Paul Fröba, Dipl.-Ing. Heiko Kremer,
Dipl.-Ing. Kamil Krzeminski, Dipl.-Ing. Julia Lehmann und cand.-Ing. Benjamin Hasse

Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT), Am Weichselgarten 8, D-91058 Erlangen,
Tel: +49 9131 85-29900, Fax: +49 9131 85-29901, E-mail: sek@ltt.uni-erlangen.de

1. Einleitung

Im vorliegenden Abschlussbericht werden nach einer Darstellung der zu bearbeitenden Frage- und Aufgabenstellung experimentelle Ergebnisse aus der Dynamischen Lichtstreuung (DLS) für Viskosität, Ober- und Grenzflächenspannung von ausgewählten reinen ionischen Flüssigkeiten (Ionic Liquids, ILs) und deren Gemischen mit Lösemitteln exemplarisch dokumentiert und diskutiert. Für eine detaillierte wissenschaftliche Darstellung sei auf die aus dem Projekt hervorgegangenen Veröffentlichungen [1-3] verwiesen. Ebenso sei für eine Darstellung der im Rahmen des Projektes eingesetzten Methode der DLS an Flüssigkeitsoberflächen bzw. Grenzflächenschichten zwischen unterschiedlichen Phasen, auch Oberflächenlichtstreuung (Surface Light Scattering, SLS) genannt, auf die Literatur verwiesen [4-8].

2. Motivation und Aufgabenstellung

Obwohl die Existenz von ILs seit mehr als 90 Jahren bekannt ist, wurden diese erst durch die national und international angelegten Forschungsaktivitäten innerhalb der letzten fünf Jahre als „neuartige“ Materialien mit einzigartigen Eigenschaften erkannt. Jedoch wurden auch bis in die jüngste Zeit Entwicklungen und Forschungen mit ILs durch deren Anwendung bestimmt, so dass ein grundlegendes Verständnis über die Materialeigenschaften nur teilweise vorliegt. Die im Rahmen des Projektes geplanten Arbeiten an ILs und deren Gemischen mit Lösemitteln sollten aufzeigen, dass mittels DLS ein wesentlicher Beitrag sowohl zur Schaffung einer für die ingenieurmäßige Praxis notwendigen gesicherten Datenbasis als auch zum grundlegenden Verständnis über die Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaft geleistet werden kann. Übergeordnetes Ziel der durchgeführten experimentellen Arbeiten des

Projektes war es, das Verständnis über die Materialeigenschaften von ILs sowie von ILs mit Lösemitteln zu erweitern.

3. Ergebnisse und Diskussion

Viskosität reiner ILs

Abbildung 1 zeigt die mittels SLS ermittelte dynamische Viskosität der reinen ILs [EMIM][EtSO₄] (1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat), [EMIM][NTf₂] (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid), [EMIM][N(CN)₂] (1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamid), [OMA][NTf₂] (trioctylmethylammonium bis(trifluormethylsulfonyl)imide), [EMIM][MeSO₃] (1-ethyl-3-methylimidazolium methansulfonat), [EMIM][MeOHPO₂] (1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonat), [EMIM][OcSO₄] (1-ethyl-3-methylimidazolium octylsulfat), and [BBIM][NTf₂] (1-butyl-3-butylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid) über einen weiten Temperaturbereich von 273,15 bis zu 333,15 K. Es ist zu erkennen, dass sich die Viskosität bei den hier vorliegenden ILs aus der Gruppe der Imidazoliumverbindungen bei Variation des Anions um mehr als eine Größenordnung unterscheidet. Die dargestellten Messwerte können innerhalb ihrer Gesamtunsicherheit von kleiner als $\pm 3\%$ über den gesamten Temperaturbereich mit Hilfe einer Vogel-Gleichung repräsentiert werden. Eine derartige Genauigkeit kann mit Hilfe routinemäßiger Laboranalytik nicht gewährleistet werden, wie ein Vergleich zwischen den hier vorliegenden Messdaten aus der SLS mit entsprechenden Daten ermittelt mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters für identische Proben der ILs [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂] und [OMA][NTf₂] aufzeigt, siehe Abb. 2. Übereinstimmung kann nur bei bzw. nahe Raum-

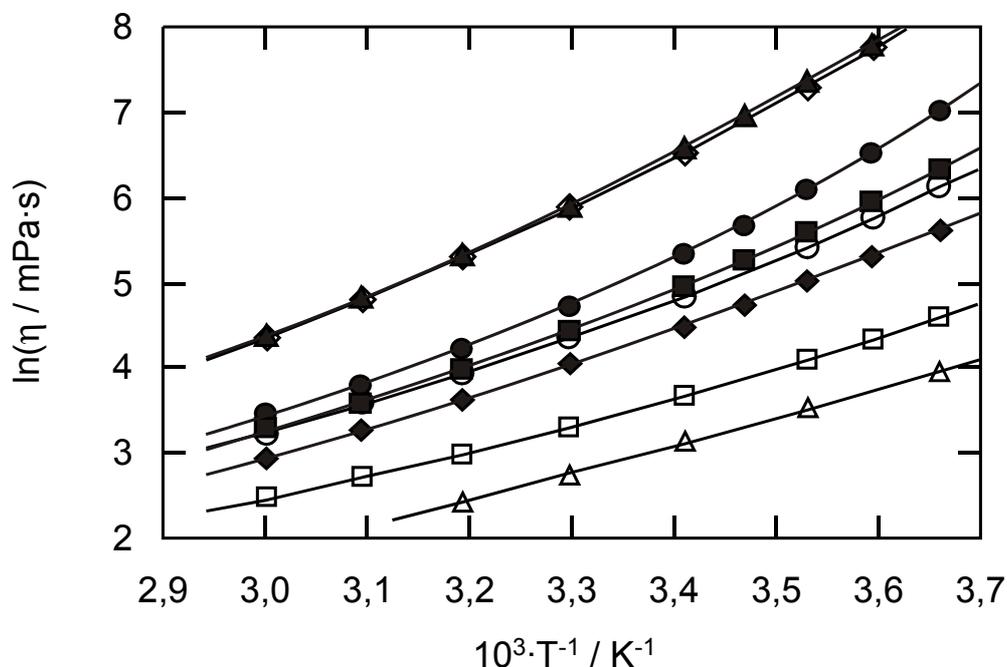


Abb. 1: Arrhenius-Diagramm für die dynamische Viskosität von reinen ILs aus der SLS [2, 3]: ○, [EMIM][EtSO₄]; □, [EMIM][NTf₂]; ▲, [EMIM][N(CN)₂]; ◇, [OMA][NTf₂]; ●, [EMIM][MeSO₃]; ■, [EMIM][MeOHPO₂]; ▲, [EMIM][OcSO₄]; ◆, [BBIM][NTf₂].

temperatur gefunden werden. Dies ist in der Kalibrierung des Rotationsviskosimeters bei eben dieser Temperatur begründet. Eine zunehmende Abweichung der Daten des Rotationsviskosimeters von bis zu ca. 25% von denen der SLS mit abnehmender Viskosität ist möglicherweise auf die gradientenaufprägende Arbeitsweise des Rotationsviskosimeters zurückzuführen. Während beim Rotationsviskosimeter ein Schergradient aufzuprägen ist, der um so größer gewählt werden muss, je kleiner die Viskosität des Fluides ist, um die Viskosität über das messbare Drehmoment zu erfassen, zeichnet sich die SLS grundlegend positiv durch eine absolute Messung der Viskosität ohne die Notwendigkeit einer Kalibrierung und eine Arbeitsweise im thermodynamischen Gleichgewicht aus.

Viskosität und Grenzflächenspannung von Gemischen aus ILs und Lösemitteln

Die Unzulänglichkeit routinemäßiger Laboranalytik hat neben der allgemeinen Problematik bei ILs hinsichtlich Probenbehandlung und -reinheit dazu geführt, dass der Wissensstand, z.B. über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von ILs mit gelösten Stoffen, nur teilweise oder mangelhaft zur Verfügung steht bzw. völlig fehlt. So z.B. kann in der Literatur [9] für die Viskosität von Gemischen aus IL und Lösemitteln eine Vorhersage gefunden werden, die unabhängig ist von den Eigenschaften des Lösemittels. Die Vorhersage basiert einzig auf der Kenntnis über die Viskosität der reinen IL und der Stoffmenge des Lösemittels. Die Auffindung einer derartigen Vorhersage ist nicht zuletzt mit der ihr zugrundegelegten Datenbasis, siehe Abb. 3, ermittelt mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters, zu begründen.

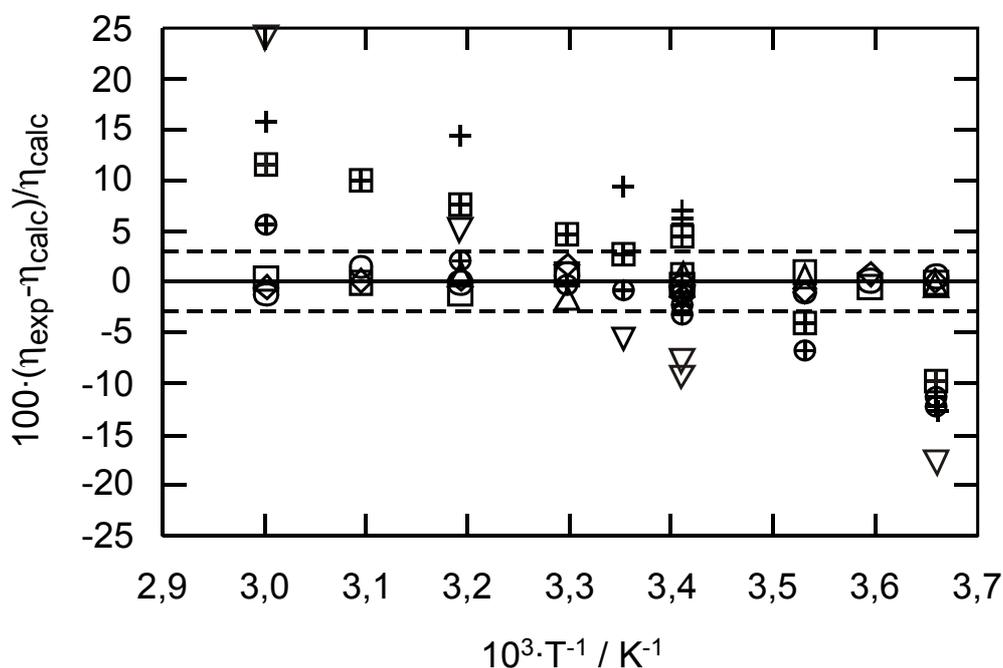


Abb. 2: Abweichung der Daten für die dynamische Viskosität ausgewählter ILs aus der SLS von deren Datenkorrelation gemäß einer Vogel-Gleichung: ○, [EMIM][EtSO₄]; □, [EMIM][NTf₂]; △, [EMIM][N(CN)₂]; ◇, [OMA][NTf₂]. Abweichung der Daten ermittelt mit einem Rotationsviskosimeter: ⊕, [EMIM]-[EtSO₄]; ⊞, [EMIM][NTf₂]; ▽, [EMIM][N(CN)₂]; ⊕, [OMA][NTf₂].

Im Gegensatz dazu konnte im Rahmen des abgeschlossenen Projektes durch die Untersuchung von Gemischen der IL [EMIM][EtSO₄] mit Wasser bzw. Ethanol aufgezeigt werden, dass die Viskosität abhängig ist von der Wahl des Lösemittels und sich nicht allein durch die Viskosität der reinen IL und der eingesetzten Stoffmenge des Lösemittels beschreiben lässt, siehe Abb. 4. Dieser Lösungsansatz scheitert selbst bei geringen Lösemittelkonzentrationen. Das beobachtete Verhalten ist unter Berücksichtigung der in ILs auftretenden konkurrierenden Wechselwirkung verständlich. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen IL und Lösemitteln ist abhängig von deren Polarität. Zwar unterscheidet sich das Dipolmoment von Ethanol und Wasser relativ nur um ca. 8%, jedoch ist die Wechselwirkung zwischen IL und Lösemittel auch durch den Abstand zwischen Ion und Dipol bestimmt, so dass kleinere Lösemittelmoleküle zu einer stärkeren „Hydratisierung“ führen als entsprechend große mit vergleichbarem Dipolmoment. Dies könnte die ca. doppelt so große Viskositätsabsenkung bei Zugabe von Wasser gegenüber Ethanol bei vergleichbarer Stoffmenge erklären.

Dass Wasser in der IL wesentlich stärker gebunden sein könnte als Ethanol, kommt auch durch den Vergleich der Oberflächenspannung beider Lösemittelsysteme zum Ausdruck. Während die Oberflächenspannung des Systems aus IL und Wasser als Lösemittel sich innerhalb der Messgenauigkeit auch bei Zugabe von ca. 20mol% nicht verändert, ist bei Ethanol bereits bei einer Zugabe von ca. 5mol% eine signifikante Veränderung zu finden. Es scheint so, als wäre Wasser an der Grenzfläche nicht vorhanden und in einem besonderen Zustand in der Volumenphase gebunden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Durch das abgeschlossene Forschungsprojekt konnte zum einen erstmals die prinzipielle Eignung der Methode der DLS zur Untersuchung von ILs aufgezeigt und zum anderen für ausgewählte ILs bereits ein wesentlicher Beitrag zur Schaffung einer umfangreichen und gesicherten Datenbasis geleistet werden. Ferner führte die gleichzeitige Untersuchung von Viskosität und Grenzflächenspannung zu einer Erweiterung des Wissenstandes über Struktur von Volumen- und Grenzflächenphase von Gemischen aus ILs und Lösemitteln.

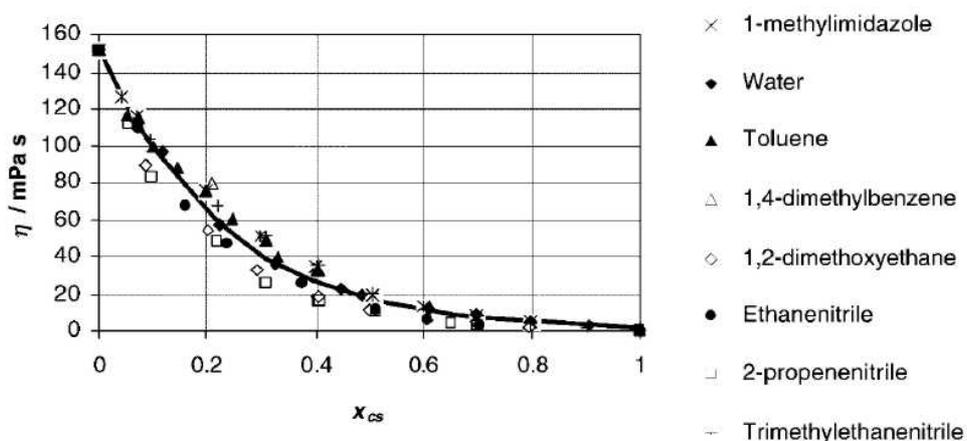


Abb. 3: Viskosität von Gemischen der IL [C₄MIM] [BF₄] und Lösemitteln in Abhängigkeit von deren Stoffmengenanteil bei einer Temperatur von 20°C [9].

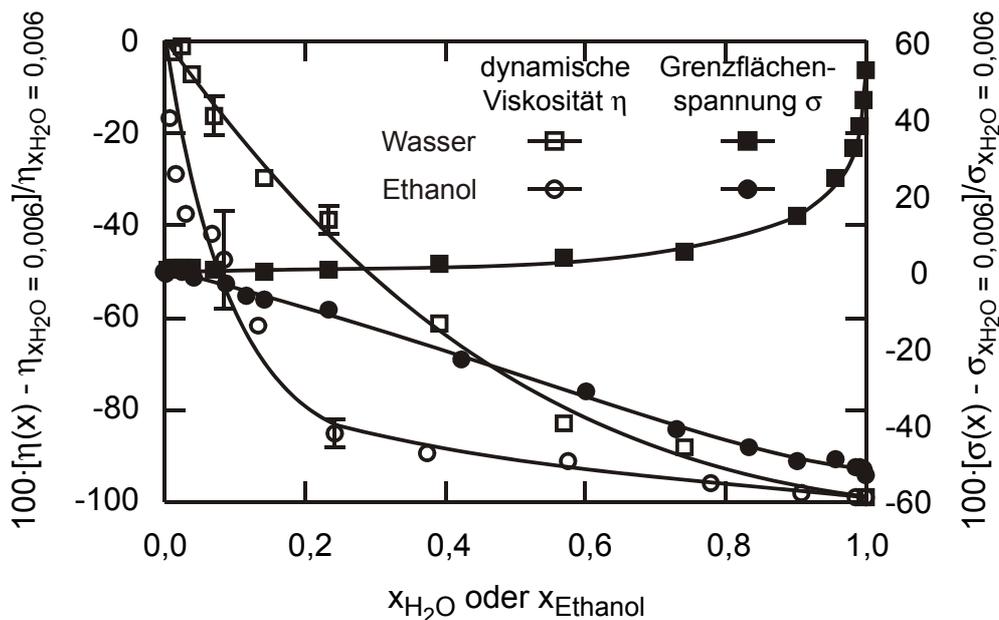


Abb. 4: Abweichung der Viskosität η und Oberflächenspannung σ für Gemische aus [EMIM][EtSO₄] mit Wasser und Ethanol von den Werten mit einem Stoffmengenanteil an Wasser von 0,006 in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils x an Wasser bzw. Ethanol bei einer Temperatur von 293,15 K [1].

5. Referenzen

- [1] A. P. Fröba, P. Wasserscheid, D. Gerhard, H. Kremer und A. Leipertz, *J. Phys. Chem. B* **111**, 12817 (2007).
- [2] A. P. Fröba, H. Kremer und A. Leipertz, *J. Phys. Chem. B* **112**, 12420 (2008).
- [3] B. Hasse, J. Lehmann, D. Assenbaum, P. Wasserscheid, A. Leipertz und A. P. Fröba, Viscosity, Interfacial Tension, Density, and Refractive Index of Ionic Liquids [EMIM][MeSO₃], [EMIM][MeOHPO₂], [EMIM][OcSO₄], and [BBIM][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure, angenommen zur Veröffentlichung in *J. Chem. Eng. Data* (2009).
- [4] D. Langevin, *Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques*, Marcel Dekker, New York 1992.
- [5] A. Leipertz und A. P. Fröba, in: *Diffusion in Condensed Matter – Methods, Materials, Models*, P. Heitjans und J. Kärger, Hrsg. (Springer, Berlin 2005) S. 579-618.
- [6] A. P. Fröba, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen 2002.
- [7] A. P. Fröba und A. Leipertz, *Int. J. Thermophys.* **24**, 895 (2003).
- [8] A. P. Fröba und A. Leipertz, Accurate Determination of Dynamic Viscosity of High-Viscosity Fluids Using Surface Light Scattering (SLS), eingereicht zur Veröffentlichung in *Int. J. Thermophys.* (2009).
- [9] K. R. Seddon, A. Stark und M. J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **72**, 2275 (2000).