

Elektrochemische Stabilität Ionischer Flüssigkeiten

A. Bösmann, T. Schubert
Ionic Liquids Technologies GmbH & Co KG



In Zusammenarbeit mit



Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (englisch "Ionic Liquids") ist der Oberbegriff für eine Klasse salzartiger, aus Ionen bestehender Materialien, die bereits bei ungewöhnlich niedrigen Temperaturen flüssig sind. Für die geläufigste Definition von ionischen Flüssigkeiten wurde der Siedepunkt des Wassers als Bezugsgröße gewählt:

"Als ionische Flüssigkeiten bezeichnet man ionische Verbindungen, die unterhalb von 100 °C im flüssigen Aggregatzustand vorliegen."

Neben einem äußerst geringen Dampfdruck, gutem Lösevermögen für viele Stoffe und hoher thermischer Stabilität weisen viele ionische Flüssigkeiten verhältnismäßig große elektrochemische Stabilitäten auf.

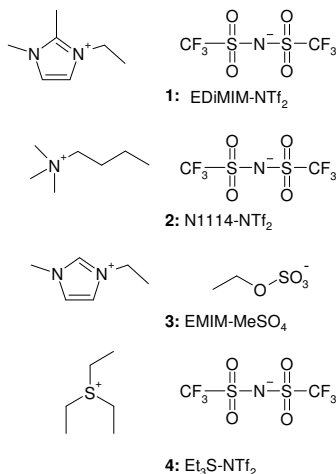


Abb. 1: Untersuchte Ionische Flüssigkeiten

Abbildung 1 zeigt die untersuchten ionischen Flüssigkeiten. Diese Auswahl von Substanzen repräsentiert einen Querschnitt durch diejenigen ionischen Flüssigkeiten, die vielfach als geeignet für elektrochemische Anwendungen bezeichnet werden.

Als typische Anwendungsgebiete dieser ionischen Flüssigkeiten seien ihr Einsatz als Badflüssigkeit in der Galvanik, die Verwendung in Doppelschichtkondensatoren oder als Leitelektrolyt in Farbstoffsolarzellen genannt.

Ziel der Untersuchung

In der Literatur wird zur Bestimmung der elektrochemischen Stabilität der ionischen Flüssigkeiten ausschließlich Platin oder Glaskohlenstoff als Elektrodenmaterial verwendet. Dies gibt jedoch nicht den Anwendungsfall wieder, in dem verschiedene Werkstoffe als Elektrodenmaterial verwendet werden. Ziel dieser Untersuchung ist es, die elektrochemische Stabilität ausgewählter ionischer Flüssigkeiten an folgenden Elektrodenmaterialien zu bestimmen:

- Glaskohlenstoff
- Platin
- V4A-Stahl (Nr. 1.4571)
- Aluminium (Nr. 3.3206)
- Elektrolytkupfer

Die Messungen wurden mit einem Potentiostaten AUTOLAB PGSTAT 30 und selbstgefertigten Elektroden aus den genannten Werkstoffen mit einer Platin-Pseudoreferenzelektrode und einer Glaskohlenstoff-Gegenelektrode durchgeführt. Alle Messungen wurden unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt.

Ergebnisse

Die aufgenommenen Cyclovoltammogramme zeigen deutlich den Einfluss des Elektrodenmaterials auf das erzielbare elektrochemische Fenster.

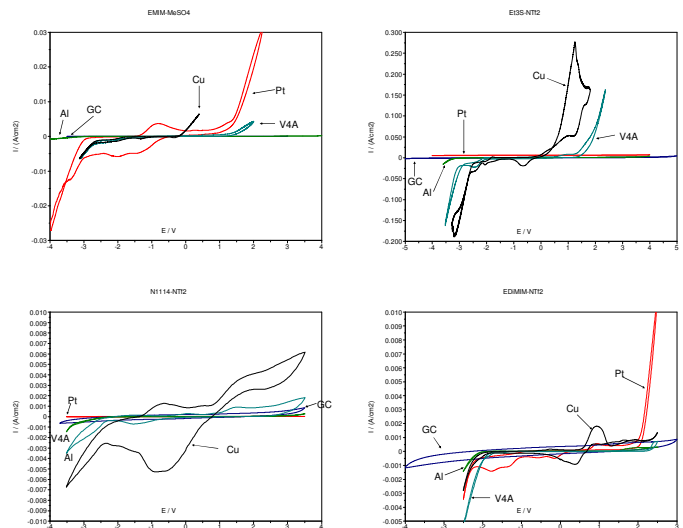


Abb. 2: Cyclovoltammogramme, Elektrodenmaterial: - Pt, - GC, - Aluminium, - Stahl, - Kupfer

Für alle ionischen Flüssigkeiten zeigt sich, dass Glaskohlenstoff zu einer wesentlichen Überschätzung der Stabilität führen kann, da er sich vollständig inert verhält. Dagegen ist Platin zumindest für EDIMM-NTf₂ und EMIM-MeSO₄ zur Abschätzung der Stabilität geeignet.

An V4A-Stahl zeigen alle ionischen Flüssigkeiten zufriedenstellende Stabilitäten von über 4V.

Bei der Verwendung von Aluminium als Elektrodenmaterial zeigen die ionischen Flüssigkeiten ein uneinheitliches Verhalten. Reduktion setzt bei den ionischen Flüssigkeiten Et₃S-NTf₂ bei etwa -3V, bei EDIMM-NTf₂ bei etwa -2V ein. Oxidation wird nicht beobachtet. Dies kann auf Passivierung der Elektrode zurückgeführt werden. In der ionischen Flüssigkeit EMIM-MeSO₄ wird weder Oxidation noch Reduktion an Aluminium beobachtet. Möglicherweise liegt hier eine zu starke Passivierung des Aluminium vor.

Kupfer zeigt in den Cyclovoltammogrammen erwartungsgemäß starke Aktivität. Das nutzbare elektrochemische Fenster ist nur in der Flüssigkeit EDIMM-NTf₂ mit etwa 4V annehmbar groß. In den ionischen Flüssigkeiten Et₃S-NTf₂ und EMIM-MeSO₄ sind dagegen nur etwa 2V nutzbar; in der Flüssigkeit N114-NTf₂ erscheint kein Spannungsbereich wirklich nutzbar.

Zusammenfassung

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, dass die elektrochemische Stabilität ionischer Flüssigkeiten in hohem Maße vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig ist.

Es hat sich herausgestellt, dass insbesondere die häufig verwendeten Materialien Platin und Glaskohlenstoff zu sehr großen elektrochemischen Fenstern führen, die in der Praxis unter Verwendung anderer Elektrodenmaterialien möglicherweise nicht erreichbar sind. Besonders drastisch zeigt sich dieser Effekt bei den ionischen Flüssigkeiten 2 und 4, die beide an Pt und GC elektrochemische Fenster von etwa 8V aufweisen, wogegen die anderen Elektrodenmaterialien zu wesentlich geringeren Stabilitäten führen.

Es ist daher wünschenswert, dass ionische Flüssigkeiten, die für elektrochemische Anwendungen vorgesehen sind, hinsichtlich ihrer elektrochemischen Stabilität an praxisnahen Elektrodenmaterialien charakterisiert werden.