

## Schadgasdetektion in ionischen Liquiden

**Norman Baltes, Karsten Pinkwart, Peter Rabenecker,**  
 Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, Pfinztal/Germany

### Ionische Liquide

Seit Ende der neunziger Jahre werden ionische Liquide als neue, überragende Elektrolyte für elektrochemische Systeme diskutiert. Unter ionischen Liquiden (ILs) werden organische, ionische Verbindungen, die bei Temperaturen unter 100 °C schmelzflüssig sind, verstanden. Auf Grund dieser Eigenschaften gelten sie neben den bewährten wässrigen und organischen Systemen als Elektrolyte der Zukunft. Zudem weisen sie eine hohe chemische Stabilität, ein vergleichsweise großes Potentialfenster sowie eine gute ionische Leitfähigkeit und einen auch bei höheren Temperaturen sehr geringen Dampfdruck auf. Dementsprechend sind sie in der Regel nicht entflammbar.

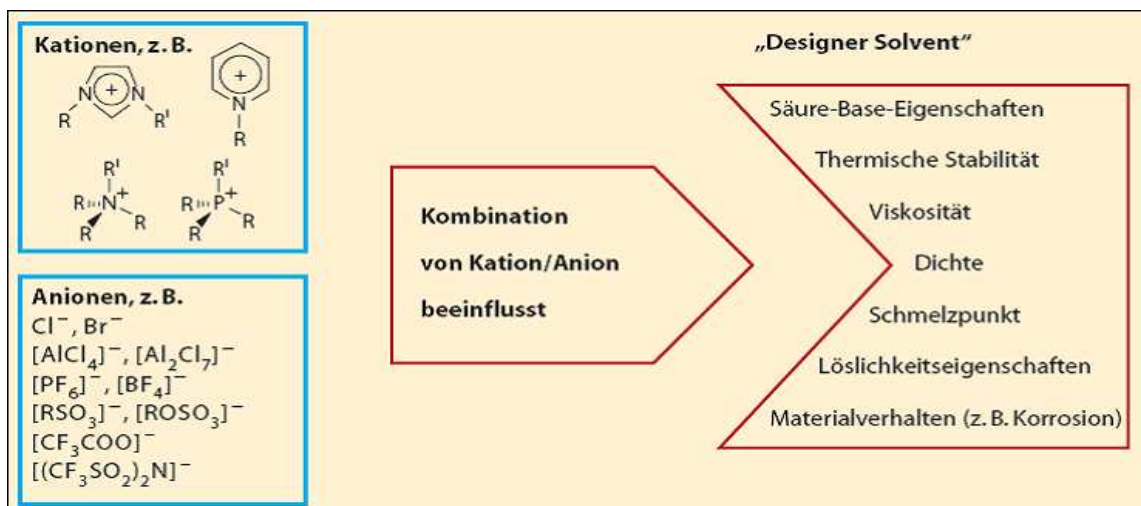


Abbildung 1: Durch geschicktes Kombinieren von Kat- und Anionen lassen sich die vorteilhaften Eigenschaften der ionischen Liquide gezielt beeinflussen. Die große Kombinationsvielfalt ermöglicht einen entsprechend breit gestreuten Einsatz in unterschiedlichen Anwendungsfeldern.

Für das Spektrum an Elektrolyten, die ein zentrales Element in jedem elektrochemischen System ausmachen, stellen ILs eine sehr interessante Bereicherung dar. Ihre chemisch-physikalischen Eigenschaften eröffnen gerade elektrochemischen Systemen neue Anwendungsfelder. Zudem können bestimmte vorteilhafte Eigenschaften durch eine geschickte Auswahl aus einer Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten bekannter Kat- und Anionen gezielt genutzt werden. In diesem Zusammenhang werden ILs auch als „Designer Solvents“ bezeichnet. Basierend auf den positiven Materialeigenschaften und den sich zukünftig abzeichnenden Anforderungen an elektrochemische Systeme (zum Beispiel thermische und chemische Stabilität) werden ILs mittlerweile in der Batterieforschung (beispielsweise Lithiumakkumulator), der Sensorik und der Galvanik eingesetzt.

## **Die Entwicklung eines hitzebeständigen CO-Membransensors auf Basis ionischer Liquide**

In einer Novelle der 1. Bundesimmissionsschutzverordnung wurde 2009 vom Bundesumweltministerium festgehalten, dass Feinstaub aus Holzfeuerungen eine vergleichbare gesundheitliche Relevanz beizumessen ist wie typisch städtischem Feinstaub etwa aus dem Verkehr. Insbesondere bei unvollständiger Verbrennung, charakterisiert durch vergleichsweise hohe Konzentrationen von Kohlenmonoxid im Abgas, sind verstärkt Emissionen von Feinstaub und krebserregenden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu beobachten. Daher werden seit einiger Zeit zwecks Steigerung des Wirkungsgrades bei Verbrennungsprozessen in Kraftwerken, Motoren oder Heizungen elektrochemische Sensoren zum CO-Monitoring eingesetzt. Insbesondere durch das wachsende Interesse, Biomasse als Energieträger zu nutzen, werden Sensoren benötigt, die möglichst querempfindlichkeitsfrei im Abgas bei höheren Temperaturen betrieben werden können und die helfen, die Effizienz der vergleichsweise jungen Generation an Heizungen, Motoren etc. zu verbessern.

Konventionelle elektrochemische Membransensoren sind auf Grund ihrer geringen Baugröße, der einfachen Handhabung und des vergleichsweise geringen Preises heute weit verbreitet (Personenschutz, chemische Industrie, Blutzuckerbestimmung). Sie sind prinzipiell für derartige Messaufgaben sehr gut geeignet. Derzeit ist ihr Einsatz aber aufgrund der eingesetzten organischen oder wässrigen Elektrolyte in der Regel auf Betriebstemperaturen unter 100°C begrenzt. Da ILs eine vergleichsweise hohe Temperaturstabilität und einen geringen Dampfdruck aufweisen sowie verschiedene (Schad)Gase unterschiedlich stark in ihnen gelöst werden, liegt es nahe, sie als Elektrolyt in Hochtemperatur-Gas-Sensoren zu verwenden.

### **Analytik in ionischen Liquiden**

Aufgrund der extremen Einsatzbedingungen eines Hochtemperatur-Gas-Sensors wurden im Vorfeld für den Einsatz im Sensor wasserabweisende ILs ausgesucht. Da ILs mit Hexafluorophosphat- bzw. Tetrafluoroboratanionen nicht ausreichend feuchtigkeitsstabil sind, wurde überwiegend auf Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide und Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate zurückgegriffen, die verschiedene substituierte Imidazolium-, Phosphonium- und Sulfoniumkationen aufwiesen.

Ein wesentlicher Parameter, mit dem die Spezifität der Systeme beeinflusst werden kann und Querempfindlichkeiten unterdrückt werden können, ist der eingesetzte Elektrolyt. ILs bieten das Potential einer verbesserten Selektivität (das heißt einer geringeren Querempfindlichkeit), da sie verschiedene Gase je nach Liquid unterschiedlich gut lösen. Die Löslichkeit von Kohlenmonoxid wurde mittels der Headspace-Gaschromatographie bestimmt. Im Falle von 1-Methyl-3-octylimida-

zolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ergaben sich Henry-Konstanten von ca. 0,52 kbar, ein Wert, der mit bekannten Daten aus der Literatur gut übereinstimmt und zeigt, dass sich nur wenige mmol Kohlenmonoxid bei einem Partialdruck von 1 bar in der IL lösen.

Im Anschluss wurden die ILs bezüglich der Löslichkeit von Fremdgasen, der Leitfähigkeit und des elektrochemischen Leerfensters charakterisiert. Hierzu wurde mit einem VMP3-Potentiostaten (der Fa. BioLogic) impedanzspektroskopisch die temperaturabhängige spezifische Leitfähigkeit der einzelnen ILs ermittelt (Abbildung 2).

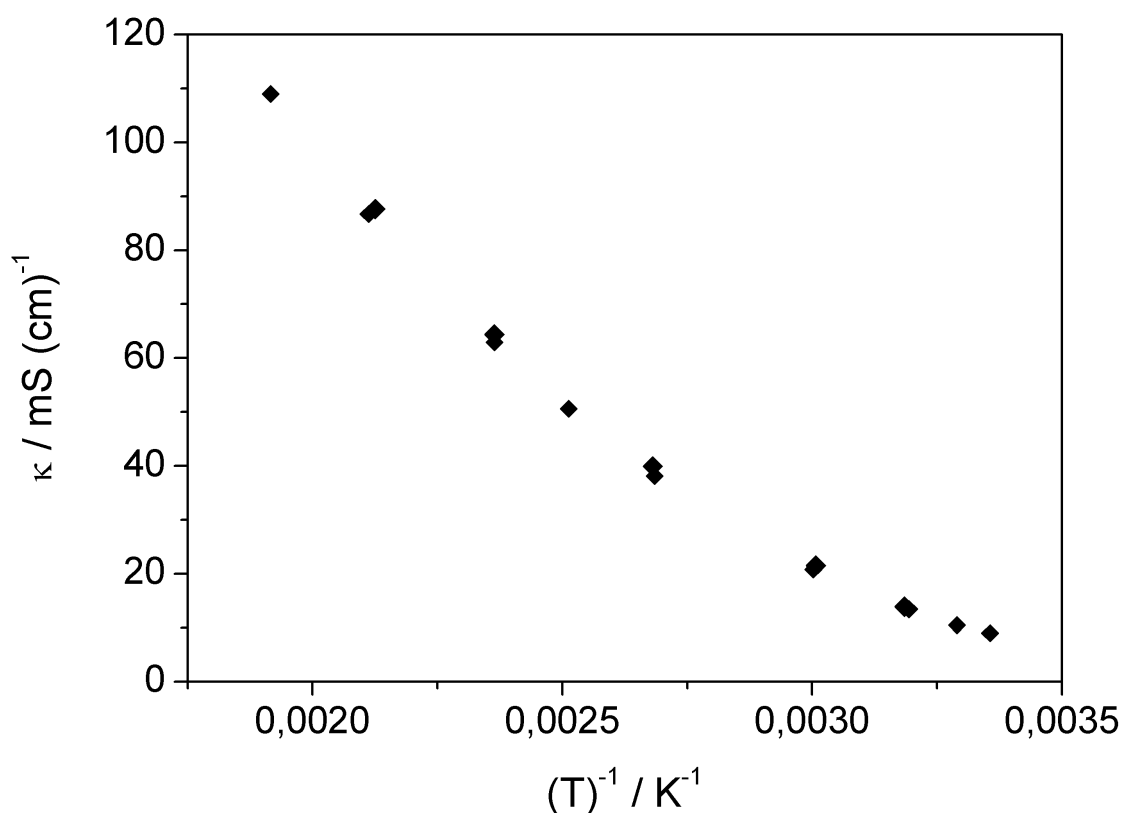


Abbildung 2: Spezifische Leitfähigkeit von 1-Ethyl-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid in Abhängigkeit der Temperatur.

Die elektrochemische Stabilität des Elektrolyten ist von großer Wichtigkeit und wurde mittels Cyclovoltammetrie an Platinelektroden in einem Temperaturbereich von 20 °C bis 250 °C bestimmt. Auch wenn Graphitelektroden ein wesentlich größeres Potentialfenster aufweisen, wurde bewußt auf Platin als Elektrodenmaterial zurückgegriffen, da dieses bei der Oxidation von Kohlenmonoxid katalytisch mitwirkt. Abbildung 3 zeigt zwei Cyclovoltammogramme von 1-Methyl-1-propylpiperidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid bei 20 °C und 250 °C. Hierbei gilt es aber festzuhalten, dass die Breite des Potentialfensters stark von eventuellen Verunreinigungen oder Wasserspuren in der IL abhängt.

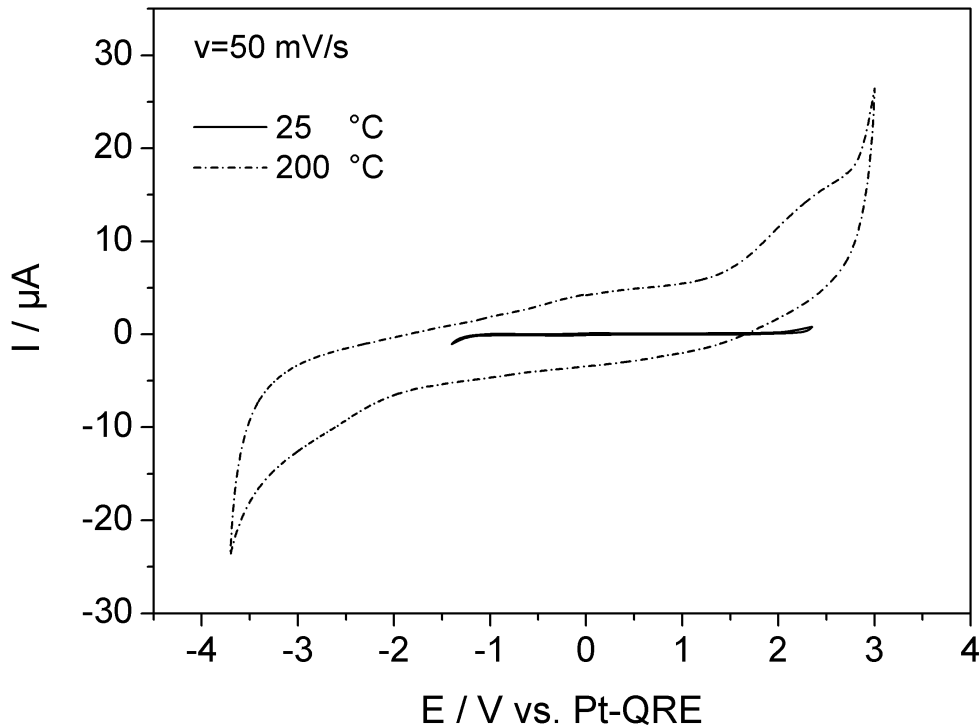


Abbildung 3: Temperaturabhängige Cyclovoltammogramme von 1-Methyl-1-propylpiperidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.

Die quantitative elektrochemische Analyse von Kohlenmonoxid in schwefelsauren, wässrigen Lösungen ist seit langem bekannt. Zur Entwicklung möglicher Analytikroutinen wurden daher etablierte Methoden, wie die Cyclovoltammetrie und die Stripping Voltammetrie, an Platinelektroden herangezogen. Bei der Stripping Voltammetrie wurde der Elektrolyt zuerst entgast, indem Argon durchgeleitet wurde. Danach wurde für fünf bis fünfzehn Minuten zunächst Kohlenmonoxid und im Anschluss für mindestens zwanzig Minuten Argon durchgeleitet. Wichtig ist, dass sich bei dieser Vorbereitung die Platinelektrode bereits im Elektrolyten befindet. Nimmt man daraufhin zwei aufeinander folgende Cyclovoltammogramme auf, taucht im Falle von Schwefelsäure als Elektrolyt im ersten Scan ein markanter Oxidationspeak auf, der auf die Oxidation von am Platin adsorbiertem Kohlenmonoxid zurückzuführen ist. Nachdem diese Schicht wegoxidiert wurde, taucht konsequenterweise im zweiten Durchlauf kein Oxidationspeak mehr auf. Analoge Experimente in ILs zeigten ähnliche Stripping Peaks, wenngleich diese erst bei wesentlich höheren Überspannungen auftraten und am ausgeprägtesten erschienen, wenn das Kohlenmonoxid durch den Elektrolyten hindurchgeleitet wurde (Abbildung 4).

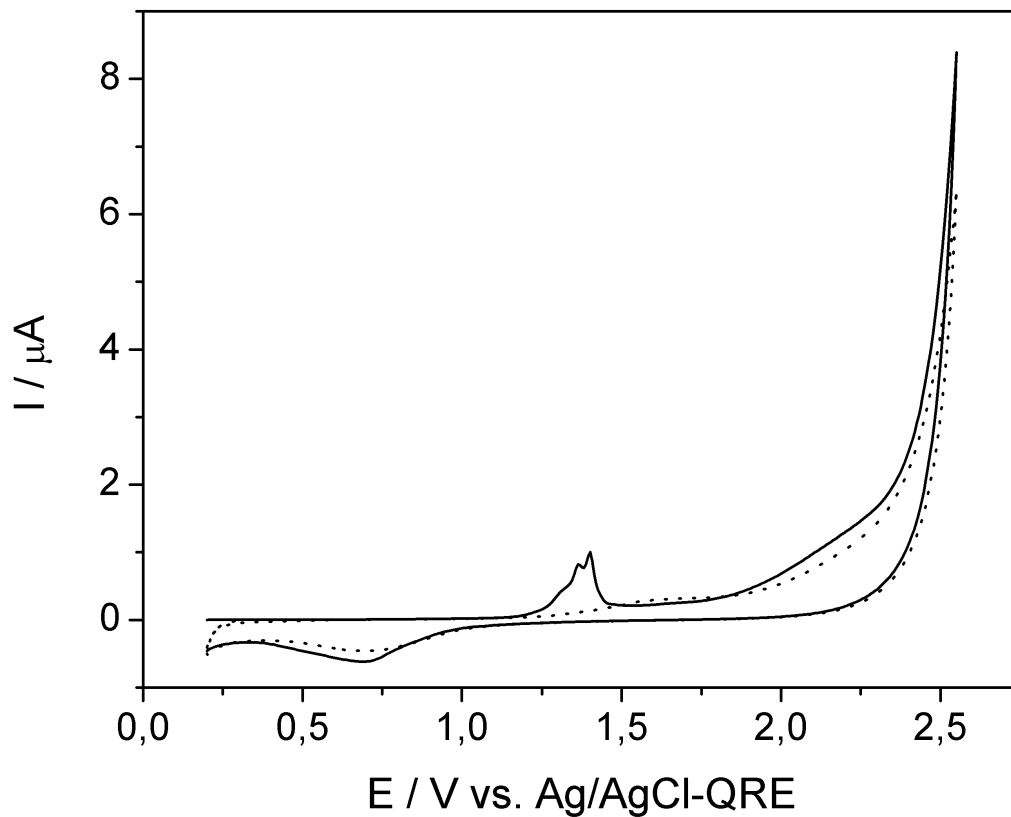


Abbildung 4: Strippingvoltammogramme von Kohlenmonoxid in 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid. Durchgezogene Linie: erster Scan; gestrichelte Linie: zweiter Scan (Erklärung s. Text).

Für eine hohe Temperaturstabilität des gesamten Sensors sind neben der Anwendung von ILs als Elektrolyten zusätzlich ein temperaturstabiles Gehäuse und temperaturstabile Membrane erforderlich, die als Interface zwischen der Gasphase und dem Elektrolytraum des Sensors dienen und für die nachzuweisende Substanz durchlässig sein müssen. Um eine möglichst geeignete Membran zu finden, werden derzeit verschiedene Keramikmembrane getestet. Dies erfolgt z.T. unter möglichst realitätsnahen Bedingungen in einer eigens aufgebauten Gasmischanlage.



Abbildung 5: Um Gassensoren unter Realbedingungen zu testen, werden in einer Gasmischanlage Schadgase wie Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid u.a. gemischt und der Abgasstrom schließlich auf 200-300 °C erhitzt.

## Zusammenfassung und Ausblick

Erste Versuche Kohlenmonoxid in ILs elektrochemisch nachzuweisen, wurden erfolgreich vorgenommen. Weiterer Forschungsbedarf besteht in der Aufklärung von Diffusionsvorgängen in den ILs beziehungsweise eventuellen elektrochemischen Reaktionen der Liquide an den Elektrodenoberflächen. Desweiteren gilt es geeignete Gehäuse- und Membranmaterialien zu finden, die eine Gasetektion in ILs unter den gegebenen Bedingungen erlauben, sowie Strom- und Potenzialsignale auf Querempfindlichkeiten hin zu untersuchen.