

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt

www.dbu.de



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

Universität des Saarlandes,
Physikalische Chemie

**Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller
Umweltbildungsangebote zum Themengebiet
,Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘
im Chemie-Schülerlabor**

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter dem
Az 31925-41 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Chem. Daniel Rauber,
Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann

Oktober 2018

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az **31925-41**

Referat

Fördersumme

120.240 Euro

Antragstitel **Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor**

Stichworte Ionische Flüssigkeiten, Nachhaltige Chemie, MINT-Nachhaltigkeitsbildung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
3,6 Jahre	10.12.2014	31.07.2018	7

Abschlussbericht

Bewilligungsempfänger	Universität des Saarlandes	Tel	0681-302 4750
	Physikalische Chemie	Fax	0681-302 4759
	Campus B2 2	Projektleitung	
	66123 Saarbrücken	Prof. Rolf Hempelmann	
		Bearbeiter	
		Dipl.-Chem. Daniel Rauber	

Kooperationspartner**Zielsetzung und Anlass des Vorhabens**

Ionische Flüssigkeiten sind Gegenstand der aktuellen fachwissenschaftlichen Forschung und ermöglichen aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaftskombinationen einen Beitrag zu einer nachhaltigen, umweltfreundlichen Entwicklung in verschiedenen Bereichen, wie Chemie, Elektro- und Verfahrenstechnik. Im Zuge dieses Projektes sollte die Eignung der Themenstellung „Ionische Flüssigkeiten“ für verschiedene, neuartige Schüler- und Demonstrationsversuche in einem Schülerlabor evaluiert und umgesetzt werden. Durch die Nähe zur aktuellen Forschung sollte den Schülerinnen und Schülern ein vertieftes Verständnis für physikalische und chemische Vorgänge vermittelt und es sollte aufgezeigt werden, wie mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten nachhaltigere Technologien erschlossen werden. Ziel war es, die Lernenden mit eigenen, einfachen, meist selbst durchführbaren Experimenten an das fachwissenschaftliche Thema Ionische Flüssigkeiten heranzuführen und ihre Bewertungskompetenz für die Umweltrelevanz von chemischen Verfahren bzw. Technologien zu stärken. Durch die Aktualität der Themenwahl und die Neuartigkeit der entwickelten Versuche sollte ferner die Motivation der Lernenden zur Beschäftigung mit MINT-Fächern und umweltbewusstem Handeln gesteigert werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

In Rahmen dieses Projektes wurden Versuche zu Ionischen Flüssigkeiten für Schülerlabor und Schule erarbeitet, mit denen sich Schülerinnen und Schüler das Gebiet der nachhaltigen Technologien mit Ionischen Flüssigkeiten in didaktisch reduzierter Weise experimentell selbst erschließen können. Als große Themenkomplexe wurden *Energierrelevante Elektrochemie* (Superkondensatoren, Redox-Fluss-Batterie, Dual-Carbon-Li-Ionen-Batterie, Organische Photozelle), *Nachwachsende Rohstoffe* (Cellulose-Verspinnung, Lignin-Spaltung, Polymere aus nachwachsenden Rohstoffen), *Katalyse* und *Urban Mining* behandelt. Zu diesen wurden verschiedene Versuchsreihen, meist in enger Zusammenarbeit mit Lehramtsstudierenden, entwickelt. Didaktische Ziele der so entwickelten Versuche sind die Vermittlung des revolutionären Potentials von Ionischen Flüssigkeiten, die Erweiterung des physikalisch-chemischen Verständnisses der Lernenden sowie das Erkennen der Notwendigkeit für nachhaltigere Technologien und wie diese in der Energiewende und der Nachhaltigen Entwicklung umgesetzt werden können.

Ergebnisse und Diskussion

Im Rahmen dieses Projektes wurden zu den im Antrag vorgesehenen Arbeitspaketen erfolgreich didaktisch reduzierte Versuche mit ionischen Flüssigkeiten erarbeitet, wobei zu jedem Arbeitspaket Versuchsreihen bzw. Teilversuche ausgearbeitet wurden. Dadurch können die verschiedenen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und deren Vorteile für nachhaltige Technologien besser vermittelt und die Versuche an die jeweiligen Rahmenbedingungen angepasst werden. Konkret wurden das Arbeitspaket AP 1 „Energierrelevante Elektrochemie“ mit den Teilpaketen T 1.1 „Superkondensator“, T 1.3 „Dual-Li-Ionen-Batterie“, T 1.4 „Organische Photozelle nach Grätzel“, das Arbeitspaket AP 2 „Nachwachsende Rohstoffe“ mit den Teilpaketen T 2.1 „Auflösen von Cellulose in ionischen Flüssigkeiten und Spinnen von Fäden“, T 2.2 „Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung“ und T 2.3 „Polymere aus Lignin“, sowie die Arbeitspakete AP 3 „Katalyse“ und AP 4 „Urban Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektronik-Schrott“ erfolgreich bearbeitet. Lediglich Versuche für das Teilprojekt T 1.2 „Redox-Fluss-Batterie“ konnten aufgrund von diversen Schwierigkeiten nicht erfolgreich umgesetzt werden. Ein Teil der Versuche wurde in Zusammenarbeit mit Lehramtskandidaten in deren Staatsexamensarbeiten entwickelt. Daraus entstanden die Abschlussarbeiten „Forschendes Experimentieren im Schülerlabor zur MINT-Nachhaltigkeitsbildung am Beispiel von ionischen Flüssigkeiten“, vorgelegt von Alexander Fuxius sowie „Ionische Flüssigkeiten als Medium für nachwachsende Rohstoffe“, vorgelegt von Michael Conrad an der Universität des Saarlandes in Zusammenarbeit mit dem Schülerlabor NanoBioLab. Die Ergebnisse des Projektes wurden in nationalen und internationalen Fachzeitschriften für Didaktik der Chemie veröffentlicht und auf diversen Tagungen in Form von verschiedenen Posterpräsentationen vorgestellt. Ferner wurden einige der entwickelten Versuche in das Angebot des Schülerlabors NanoBioLab aufgenommen und erfolgreich mit Schülerinnen und Schülern durchgeführt. Auch wurden einige der Versuche auf Veranstaltungen zur Lehrerfortbildung angeboten. Die Gesamtheit der entwickelten Versuche wurde in Buchform (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, ISBN: 9-783946-709046) der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Ursprünglich war die Veröffentlichung der entwickelten Versuche zu den einzelnen Teilprojekten in einer nationalen Fachdidaktik Zeitschrift angedacht. Durch die abrupte und vollständige Einstellung dieser Zeitschrift musste jedoch auf die Veröffentlichung in Buchform zurückgegriffen werden.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Im Laufe des Projektes wurden die erzielten Ergebnisse regelmäßig in Form von Posterpräsentationen auf verschiedenen Fachtagungen vorgestellt. Auch wurden einige Veröffentlichungen in nationalen und internationalen didaktischen Fachzeitschriften publiziert. Auf der Internetplattform MINT-Nachhaltigkeitsbildung (www.mint-nb.de) des Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V. Netzwerkes wurden zwei ausgewählte Teilprojekte der Öffentlichkeit als „Experiment des Monats“ zugänglich gemacht. Teile der entwickelten Versuche wurden in das Angebot des Schülerlabors NanoBioLab integriert und können von Schülerinnen und Schülern durchgeführt werden. Auch Lehrerfortbildungen mit der Vorstellung von Teilen der entwickelten Versuche wurden angeboten. Darüber hinaus ist die Gesamtheit der entwickelten Versuche mit detaillierten fachwissenschaftlichen Hintergründen als Buchveröffentlichung zugänglich (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V., ISBN: 9-783946-709046).

Fazit

In Rahmen des Projektes wurden die im Antrag vorgesehenen Arbeitspakete erfolgreich bearbeitet, wozu verschiedene, didaktisch-reduzierte Versuche zu den einzelnen Teilprojekten entwickelt wurden. Dazu wurden aktuelle fachwissenschaftliche Erkenntnisse auf einfache Schüler- und Demonstrationsversuche transferiert. Die neuartigen Versuche zeigen dabei die konkreten Vorteile von ionischen Flüssigkeiten für nachhaltige Technologien auf und motivieren die Lernenden zu einem umweltbewussteren Handeln. Die konkret erzielten Ergebnisse des Projektes wurden einem nationalen und internationalem Publikum auf vielfältige Weise (Poster- und Internetpräsentation, Einbettung in das Angebot eines Schülerlabors, Lehrerfortbildungen, Publikation in nationalen und internationalen didaktischen Fachzeitschriften sowie des Gesamtprojektes in Buchform) vorgestellt und zugänglich gemacht.

1. Inhalt

1. Inhalt	4
2. Abbildungsverzeichnis	6
3. Abkürzungsverzeichnis	8
4. Zusammenfassung.....	9
5. Einleitung	11
5.1 Ausarbeitung eines didaktisches Konzepts zu den Versuchen	11
5.1.1 Einführung in das didaktische Konzept zu den Versuchsreihen.....	11
5.1.2. Grundlagen für die Nachhaltigkeit bei der Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten	12
5.1.3 Vermittlung von naturwissenschaftlich-technischen Grundkenntnissen	18
5.1.4 Zusammenfassung des didaktischen Konzeptes	28
6. Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete	29
6.1 Erfolgreiche Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.1: Superkondensator	29
6.1.1 Grundlagen der Versuche mit Superkondensatoren	29
6.1.2 Praktische Umsetzung von Superkondensatoren mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche.....	30
6.2 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.2: Redox-Fluss-Batterie.....	34
6.2.1 Grundlagen der Versuche zu Redox-Fluss-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten	34
6.2.2 Schwierigkeiten bei der Umsetzung in Schülerversuche.....	35
6.3 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.3: Dual-Carbon-Li-Ionen-Batterie.....	37
6.3.1 Grundlagen der Versuche zu Li-Ionen-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten	37
6.3.2 Praktische Umsetzung der Dual-Carbon-Lithium-Ionen-Batterie mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche	38
6.4 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.4: Organische Photozelle nach Grätzel .	41
6.4.1 Grundlagen der Versuche zu Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten.....	41
6.4.2 Praktische Umsetzung der Versuche zu farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten.....	44
6.5 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.1: Auflösen von Cellulose in Ionischer Flüssigkeit und Spinnen von Fäden	49

6.5.1 Grundlagen der Versuche zur Verspinnen von Cellulose gelöst in Ionischen Flüssigkeiten	49
6.5.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche	51
6.6 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.2: Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung	54
6.6.1 Grundlagen der Versuche zur Gewinnung von Chemikalien aus Lignin mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten	54
6.6.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur elektrochemischen Ligninspaltung in Ionischen Flüssigkeiten	56
6.7 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.3: Polymere aus Lignin	59
6.7.1 Grundlagen der Versuche zur Herstellung von Polymeren mit Lignin	59
6.7.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Herstellung von Polymeren mit Lignin in Ionischen Flüssigkeiten	61
6.8 Bearbeitung des Arbeitspaketes AP 3: Zweiphasen-Katalyse unter Verwendung geeigneter Ionischer Flüssigkeiten	64
6.8.1 Grundlagen der Versuche zur flüssig-flüssig Mehrphasenkatalyse mit Ionischen Flüssigkeiten	64
6.8.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Mehrphasenkatalyse mit Ionischen Flüssigkeiten	68
6.9 Bearbeitung des Arbeitspaketes AP 4: Urban-Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektronik-Schrott	73
6.9.1 Grundlagen der Versuche der Metallextraktion mit Ionischen Flüssigkeiten mit Fokus auf Neodym	73
6.9.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Extraktion von Neodym mit Ionischen Flüssigkeiten	77
7. Veröffentlichung in einer internationalen didaktischen Fachzeitschrift mit „Open Access“	80
8. Eingliederung der Versuche in das Programm des Schülerlabor NanoBioLab der Universität des Saarlandes	81
6. Öffentlichkeitsarbeit/ Vorstellung der Ergebnisse	82
7. Fazit	82
8. Literaturverzeichnis	84
9. Anhang	92

2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Häufig verwendete Strukturformeln von IL-bildenden Kationen und Anionen... 16	16
Abbildung 2: Vor- und Nachteile der Verwendung von konventionellen Chemikalien und Ionischen Flüssigkeiten. 28	28
Abbildung 3: Montage eines einfachen Superkondensators mit Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt für didaktische Versuche..... 33	33
Abbildung 4: Lade- und Entladevorgänge des selbstgebauten Superkondensators..... 34	34
Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit zwei Graphit-Interkalationselektroden. 39	39
Abbildung 6: Strukturformeln der für Versuche mit LIB verwendeten ILs. 40	40
Abbildung 7: Aufbau der Schüler- und Demonstrationsversuche zu Lithium-Ionenbatterien mit Ionischen Flüssigkeiten und zwei Graphit-Interkalationselektroden. 41	41
Abbildung 8: Allgemeiner Aufbau der DSSC mit ablaufenden Reaktionen des Redoxpaares Iodid/ Triiodid I^-/I_3^- 43	43
Abbildung 9: Funktionsprinzip der sensibilisierten Farbstoffsolarzelle..... 44	44
Abbildung 10: Synthese der für die Schülerversuche verwendeten Ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-3-proylimidazolium-iodid. 46	46
Abbildung 11: Beschichtung der elektrisch-leitfähigen Glasplatten mit nanostrukturiertem Titandioxid..... 47	47
Abbildung 12: Bau der Farbstoffsolarzellen mit Elektrolyten auf Basis einer Ionischen Flüssigkeit. 48	48
Abbildung 13: Reihenschaltung von Farbstoff-Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten und erzielte Spannung bei Bestrahlung mit einem Overhead-Projektor. 49	49
Abbildung 14: Celluloseverarbeitung nach dem Viskoseprozess unter Derivatisierung zum Cellulosexanthogenat mit Kohlenstoffdisulfid und anschließender Regeneration..... 50	50
Abbildung 15: Intra- und intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen die die Struktur der Cellulose stabilisieren..... 51	51
Abbildung 16: Synthese der zum Lösen von Cellulose verwendeten Ionischen Flüssigkeiten. 52	52
Abbildung 17: Reine Ionische Flüssigkeiten und Lösungen von Cellulose verschiedenen Ursprungs in diesen. 53	53
Abbildung 18: a) Spinnen der Cellulosefäden durch Auflösen der Ionischen Flüssigkeiten in Wasser. b) Erhaltene Cellulosefäden und -folien nach der Trocknung..... 54	54
Abbildung 19: Mit Indigo-Farbstoff angefärbte Cellulosefäden..... 54	54
Abbildung 20: Schematische Struktur von Lignin mit den Grundkörpern der Monolignole und der daraus resultierenden Überstruktur mit den entsprechenden Verknüpfungen..... 55	55

Abbildung 21: Nutzung von Biomasse in den potentiellen Aufschlussprozessen der Zukunft für eine nachhaltigere Produktion von Chemikalien.	57
Abbildung 22: a) Versuchsaufbau der Ligninspaltung mit Kupfersalzen als Katalysator und b) Reaktionsmechanismus des Ligninabbaus zu Vanillin.....	58
Abbildung 23: Lösen von Holzspänen und isoliertem Lignin in der Ionischen Flüssigkeit [Et ₃ NH][SO ₃ Me].....	59
Abbildung 24: Aufbau des Schülerversuchs zur elektrochemischen Spaltung von Lignin in Ionischen Flüssigkeiten und Aufarbeitung	60
Abbildung 25: Verschiedene Möglichkeiten zur Klassifizierung von Polymeren	62
Abbildung 26: Lösungen der Biopolymere in Ionischen Flüssigkeiten.....	63
Abbildung 27: Copolymere aus Lignin mit verschiedenen Gewichtsanteilen Stärke und dem Vernetzer Adipinsäuredichlorid sowie und Polymerblend aus Lignin und Polystyrol.	64
Abbildung 28: Hydroformulierung von Propen im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren....	67
Abbildung 29: Tendenzen des Phasenverhaltens (Hydro- bzw. Lipophilie) von Ionischen Flüssigkeiten für Kationen und Anionen.	68
Abbildung 30: Reaktionsschema der säurekatalysierten Veresterungsreaktion.	70
Abbildung 31: Strukturformel von 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat [BMIM][HSO ₄]. a) Synthese des intermediären 1-Butyl-3-methylimidazolium-bromid [BMIM][Br] und b) Anionenaustausch zur verwendeten Brönsted-sauren IL.....	70
Abbildung 32: Reaktionsverlauf der Veresterungsreaktion mit der Ionischen Flüssigkeit [BMIM][HSO ₄] unter Ausbildung einer zweiten Produktphase, die mit der Katalysatorphase nicht mischbar ist.....	71
Abbildung 33: Strukturformeln der mit Hilfe der IL erzeugten Carbonsäureester, deren charakteristische Gerüche und Ausbeuten nach 30 Minuten im Wasserbad bei 80°C.	72
Abbildung 34: Massenanteile der Bestandteile eines handelsüblichen Neodym-Eisen-Bor-Magnets.	75
Abbildung 35: Strukturformel der verwendeten Ionischen Flüssigkeit [P ₆₆₆₁₄][Cl] und Erklärung der Funktionen der einzelnen Struktur motive.	78
Abbildung 36: Schema der Extraktion von Eisen aus einer Lösung von Neodym(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid als Modellsystem für die Auftrennung aus einen Neodym-Eisen-Bor-Magneten.	79
Abbildung 37: Die Lösung von Neodym(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid im zeitlichen Verlauf der Extraktion	80
Abbildung 38: Färbung der Lösungen von Kupfer(II)-chlorid, Eisen (III)-chlorid, sowie deren Mischung nach dem Prinzip der additiven Farbmischung.	81

3. Abkürzungsverzeichnis

BASIL	Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids (Verfahren der BASF SE)
[BF ₄]	Tetrafluoroborat-Anion
[BMIM]	1-Butyl-3-methylimidazolium-Kation
[Br]	Bromid-Anion
[Cl]	Chlorid-Anion
[CO ₃ Me]	Methylcarbonat-Anion
[DCA]	Dicyanamid-anion
DSSC	Farbstoff-sensibilisierte Solarzelle/ Dye-sensitized solar cell
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
[EMIM]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation
[Et ₃ NH]	Triethylammonium-Kation
[FeCl ₄]	Tetrachloroferrat-Anion
[HSO ₄]	Hydrogensulfat-Anion
[I]	Iodid-Anion
IL	Ionische Flüssigkeit/ Ionic liquid
LIB	Lithium-Ionen-Batterie/ Lithium-ion-battery
MINT	Mathematik, Informatik, Naturwissenschaft und Technik
[NTf ₂]	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-anion
[OAc]	Acetat-Anion
[OTf]	Trifluoromethansulfonat-Anion
[P ₆₆₆₁₄]	Trihexyltetradecylphosphonium-Kation
[PF ₆]	Hexafluorophosphat-Anion
[PrMIM][I]	1-Methyl-3-propylimidazolium-Kation
[Py ₁₄]	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-Kation
RFB	Redox-Flussbatterie/ Redox flow battery
RTIL	Raumtemperatur Ionische Flüssigkeit/ Roomtemperature ionic liquid
[SO ₃ Me]	Methansulfonat-Anion
VOC	Flüchtige organische Verbindungen/ Volatile organic compound

4. Zusammenfassung

Im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) unter dem Az. 31925-41 geförderten Projektes „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“ wurden erfolgreiche neuartige Schüler- und Demonstrationsversuche mit Ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Dazu wurden verschiedenste Versuche und Versuchsreihen mit Ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz in Schule und Schülerlabor zu den im Projektantrag vorgesehenen Arbeitspaketen entwickelt. Durch die Aufgliederung in Teilversuche bzw. Versuchsreihen können die verschiedenen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten und deren Vorteile für nachhaltige Technologien besser und differenzierter vermittelt sowie die Durchführung einfacher an den finanziellen, zeitlichen und didaktischen Rahmen angepasst werden. Konkret konnten das Arbeitspaket AP 1 „Energierrelevante Elektrochemie“ mit den Teilpaketen T 1.1 „Superkondensator“, T 1.3 „Dual-Li-Ionen-Batterie“, T 1.4 „Organische Photozelle nach Grätzel“, das Arbeitspaket AP 2 „Nachwachsende Rohstoff“ mit den Teilpaketen T 2.1 „Auflösen von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten und Spinnen von Fäden“, T 2.2 „Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung“ und T 2.3 „Polymere aus Lignin“, sowie die Arbeitspakete AP 3 „Katalyse - Zweiphasen-Katalyse unter Verwendung geeigneter Ionischer Flüssigkeiten“ und AP 4 „Urban Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektronik-Schrott“ erfolgreich in diverse Schüler- und Demonstrationsversuche transferiert werden. Für das Teilprojekt T 1.2 „Redox-Fluss-Batterie“ konnten jedoch, aufgrund von vielfältigen Schwierigkeiten, keine für Schule oder Schülerlabor geeigneten Versuche entwickelt werden. Zu jedem der einzelnen Teilprojekte wurde eine Vielzahl von Versuchen bzw. Versuchsreihen entwickelt, um die zahlreichen Aspekte, Eigenschaften und Anwendungen von Ionischen Flüssigkeiten, im Kontext der jeweiligen Themenstellung, besser beleuchten zu können. Schwerpunkt der entwickelten Versuche stellte dabei immer das Aufzeigen von Vorteilen der Ionischen Flüssigkeiten für neue Technologien aus Sicht der ökologischen Nachhaltigkeit dar, wobei jedoch auch immer die Aspekte der ökonomischen und sozialen Nachhaltigkeit mit einfließen. Dazu wurden jeweils die ökologischen und ökonomischen Nachteile bzw. Problematiken bestehender Technologien detailliert diskutiert und aufgezeigt, wie Ionische Flüssigkeiten einen Beitrag zur Steigerung der Nachhaltigkeit dieser Technologien liefern können oder gänzlich neue, umweltfreundlichere Technologien ermöglichen. Damit sollte immer auch die Bewertungskompetenz der Lernenden für nachhaltige Technologien gesteigert und zu einem umweltbewussteren Handeln motiviert werden. Weitere didaktische Ziele der entwickelten Versuche sind das Vermitteln von physikalisch-chemischen und technischen Grundlagen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und die praktische Einführung in Labortätigkeiten. Teile der erarbeiteten Versuche wurden in Zusammenarbeit mit Lehramtskandidaten entwickelt. Aus diesem Projekt gingen die beiden Staatsexamensarbeiten

„Forschendes Experimentieren im Schülerlabor zur MINT-Nachhaltigkeitsbildung am Beispiel von Ionischen Flüssigkeiten“, vorgelegt von Alexander Fuxius, sowie „Ionische Flüssigkeiten als Medium für nachwachsende Rohstoffe“ vorgelegt von Michael Conrad hervor. Die im Zuge dieses Projektes entwickelten Versuche verstehen sich als eine Einführung in das überaus vielseitige Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten und der nachhaltigen Technologien und können bei Bedarf auch weiter modifiziert und erweitert werden. Entsprechend eignen sich die entwickelten Versuche auch, neben der Eingliederung in Schülerlabor und Schule, zur Verwendung in anderen didaktischen Veranstaltungen wie z. B. „Jugend forscht e.V.“, der „Chemie AG“ einer Schule oder als Hochschulversuche in den ersten Semestern. Die erzielten Ergebnisse wurden der Öffentlichkeit auf verschiedenste Weise vorgestellt. Dazu zählen Posterpräsentationen auf verschiedenen Fachtagungen, die Veröffentlichung auf der Internetplattform MINT-Nachhaltigkeitsbildung (www.mint-nb.de) des Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V. Netzwerkes als „Experiment des Monats“, sowie Publikationen in nationalen und internationalen didaktischen Fachzeitschriften. Ferner wurden einige der entwickelten Versuche in das Angebot des Schülerlabors NanoBioLab der Universität des Saarlandes übernommen und dort bereits von Schülerinnen und Schülern erprobt. Darüber hinaus wurden die entwickelten Versuche auf Lehrerfortbildungen vorgestellt, um diese im Speziellen und Ionische Flüssigkeiten im Allgemeinen bei didaktischen Fachkräften bekannt zu machen. Die Gesamtheit der im Rahmen dieses Projektes entwickelten Versuche wurde in Buchform (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) der Öffentlichkeit zugänglich gemacht.

5. Einleitung

Der vorliegende Abschlussbericht zum von der DBU unter dem Az. 31925-41 geförderten Projekt „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“ umfasst die Zusammenfassung der Bearbeitung des Projektes. Da die einzelnen abgeschlossenen Arbeitspakete bzw. Teilpakete in sich geschlossen und unabhängig voneinander sind, werden sie im Folgenden in separaten Kapiteln erörtert. Die erzielten Ergebnisse und konkreten Umsetzungen der Arbeitspakete in ausgearbeitete, didaktisch reduzierte Versuche sind dabei hier in Kurzform umrissen. Die ausgearbeiteten, detailliert beschriebenen Versuche und weitere fachwissenschaftliche Hintergründe sind der Buchveröffentlichung zu entnehmen. Zu Beginn des Projektes wurde auch ein didaktisches Konzept entwickelt, welches im nachstehenden Abschnitt vorgestellt wird. Im den darauf folgenden Kapiteln schließen sich dann die Zusammenfassungen der einzelnen Arbeitspakete an.

5.1 Ausarbeitung eines didaktisches Konzepts zu den Versuchen

5.1.1 Einführung in das didaktische Konzept zu den Versuchsreihen

Im Rahmen dieses DBU-geförderten Projektes soll Schülerinnen und Schülern die Eigenschaften und Anwendungsbereiche von Ionischen Flüssigkeiten („Ionic Liquids“, ILs) und deren Relevanz für eine Nachhaltige Entwicklung näher gebracht werden. Mit der Durchführung der im Rahmen des Projektes entwickelten Versuche sollen sie sowohl ein vertieftes Verständnis für die naturwissenschaftlichen Grundlagen (vor allem physikalische und chemische Eigenschaften), als auch für die möglichen praktischen Anwendungen in technischen Bereichen entwickeln. Dabei soll zugleich das Interesse für MINT-Fächer nachhaltig gesteigert werden. Die Motivation zur Durchführung der Versuche und zur Beschäftigung mit naturwissenschaftlich-technischen Fragestellungen sollten durch die fächerübergreifenden und aktuellen Themenstellungen geweckt und mit Hilfe der vielseitigen Anwendungen in Form von praktischen Versuchen kennen gelernt werden. Der Schwerpunkt dieses Projektes lag dabei auch auf der Förderung der Fähigkeit zum kritischen Beurteilen der Eigenschaften und Anwendungen von Ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zur konventionellen Chemie, wofür die naturwissenschaftlich-technischen Kenntnisse die Grundlage bildeten. Primärer Aspekt stellte hierbei die ökologische Relevanz der Ionischen Flüssigkeiten und eine differenzierte Beurteilung der gewonnenen Vorteile im Einzelnen dar. Hierzu sollten den Schülerinnen und Schülern einige Aspekte der „Green Chemistry“ (Grüne/ Nachhaltige Chemie) näher gebracht werden. Dabei sollten die Schülerinnen und Schüler auch evaluieren, welche der Aspekte in besonderem Maße erfüllt sind und welche ökologischen Nachteile der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten ggf. mit sich

bringt, da diese trotz ihrer vielseitigen ökonomischen Vorteile nicht intrinsisch als umweltfreundlich zu bewerten sind. Konkrete zu vermittelnde Lernziele waren also, neben dem Aufzeigen und Kennenlernen der Ionischen Flüssigkeiten und deren Einsätzen, vorrangig die Stärkung der Bewertungskompetenz von physikalisch-chemischen Prozessen und Verfahren in Bezug auf deren Gesamtumweltbilanz. Ionische Flüssigkeiten sind für diese Aufgabenstellung eine sehr vielversprechende Auswahl, da sie Gegenstand aktueller Forschung sind, verschiedene in der Schule behandelte Aspekte aufgreifen und zu einem vertieften Verständnis der technischen und ökologischen Fragestellungen unserer Zeit beitragen. Da Ionische Flüssigkeiten relatives Neuland in der chemischen Didaktik¹⁻³ sind, sollen hier die zentralen didaktischen Ziele, die in innovativen und vielversprechenden Projektes verfolgt wurden, erläutert werden.

5.1.2. Grundlagen für die Nachhaltigkeit bei der Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten

5.1.2.1 Vermittlung der Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten

Für das Erkennen der ökologischen Vor- und Nachteile von Ionischen Flüssigkeiten ist das Verständnis der besonderen Eigenschaften dieser Substanzklasse von fundamentaler Bedeutung. Dementsprechend mussten die Schülerinnen und Schüler zuerst über den speziellen Aufbau von Ionischen Flüssigkeiten in den Einleitungen zu den Versuchen unterrichtet werden, damit sie die daraus resultierenden makromolekularen Eigenschaften (Struktur-Eigenschafts-Beziehung) verstehen konnten. Hierbei sollte, je nach Schuljahr und Kenntnisstand, an bereits vermitteltes Wissen, wie beispielsweise über Ionische Verbindungen, Schmelz- und Siedetemperatur, Dampfdruck, elektrische Leitfähigkeit oder Viskosität angeknüpft und diese Kenntnisse noch weiter vertieft werden. Auch sollten den Schülerinnen und Schüler mit diesen Erkenntnissen die Unterschiede in der Synthese und dem Einsatz der Ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu konventionellen Chemikalien aufgezeigt werden. Dieses vertiefte Verständnis ist wiederum relevant für das Erkennen und Bewerten der Auswirkungen von Ionischen Flüssigkeiten auf Mensch und Umwelt im Gegensatz zur etablierten Chemie.

Nach historisch-gewachsener und damit relativ willkürlicher, aber praktikabler Definition ist eine Ionische Flüssigkeit eine ionisch aufgebaute Verbindung mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C. Von Raumtemperatur Ionischen Flüssigkeiten („Room-temperature Ionic Liquids“, RTILs) spricht man, wenn der Schmelzpunkt der ILs unter Raumtemperatur liegt, sie also bei 25°C in flüssiger Form vorliegen. Durch den ionischen Aufbau ergibt sich eine einzigartige Eigenschaftskombination, die Ionische Flüssigkeiten zu einer sehr vielversprechenden Verbindungsklasse, als Bindeglied zwischen molekularen Flüssigkeiten und klassischen Salzschnmelzen machen. Vor allem auf dem Gebiet der Nachhaltigen Chemie werden ILs derzeit intensiv untersucht, um vielfältige umweltfreundlichere und nachhaltigere neue

Verfahren und Anwendungen zu entwickeln bzw. bestehende Technologien nachhaltiger zu gestalten. Dabei stellen Ionische Flüssigkeiten häufig nicht nur eine Alternative zu konventionellen organischen Lösemitteln dar, sondern können auch gezielt für eine Vielzahl an weiteren Anwendungen eingesetzt und maßgeschneidert (häufig als sogenannte „Task-Specific Ionic Liquids“^{4,5} bezeichnet) werden. Die Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten resultieren direkt aus ihrem ionischen Aufbau und erfordern daher eine Vertiefung des Verständnisses der Ionischen Bindung, welche eines der zentralen Themen im schulischen Chemieunterricht ist. Hierbei sollten die Schülerinnen und Schüler lernen, dass es, wie das Beispiel der Ionischen Flüssigkeiten eindrucksvoll zeigt, relativ fließende Übergänge zwischen den hochschmelzenden anorganischen Salzen und organischen Molekülen gibt, bzw. die Trennung in Anorganische und Organische Chemie nur formal ist und es viele sich überschneidende Gebiete gibt.

Allgemeine Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten sind:

- *Einstellbare Eigenschaften* und maßgeschneidertes Anpassen an gewünschte Bedingungen/Eigenschaften durch geschickte Auswahl der Anion-Kation-Kombination („tunable solvents“ bzw. „designer solvents“).
- *Vernachlässigbarer Dampfdruck*, d.h. keine Verluste durch Verdampfen im Gegensatz zu molekularen Lösemitteln oder anderen flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, „volatile organic compound“) und keine Exposition der Anwender über die Gasphase.
- *Keine Entflammbarkeit*, d.h. deutlich erhöhte Sicherheit im Vergleich zu organischen Lösemitteln/VOCs.
- *Ausgeprägtes Lösevermögen* für eine Vielzahl von organischen und anorganischen Verbindungen, sowie auch für biologische Makromoleküle (z.B. Lignin und Cellulose) die in konventionellen Lösemitteln (nahezu) unlöslich sind, wodurch diese natürlichen und nachhaltigen Rohstoffquellen vereinfacht erschlossen werden können
- *Funktionalisierbarkeit*: Ionische Flüssigkeiten finden eine Vielzahl an neuen Anwendungen durch gezielte Funktionalisierung und sind zum Teil multifunktional in einer Anwendung. Sie können beispielsweise Katalysatoren unterstützen oder selbst als Katalysator Lösemittel einer chemischen Reaktion dienen.
- *Thermische Stabilität*, die vollständige Rückgewinnung und den Einsatz unter extremen thermischen Bedingungen ermöglicht. Im Zusammenspiel mit den anderen Eigenschaften der ILs bedeutet das, dass sich ILs sehr gut rezyklieren lassen, wodurch sie helfen den Lösemiteleinsatz zu verringern und die Umwelt zu schonen.

- *Elektrische Leitfähigkeit* und ausgeprägte *elektrochemische Stabilität*: Ionische Flüssigkeiten leiten den elektrischen Strom und sind daher ein hochaktuelles Forschungsgebiet der Elektrochemie und Elektrotechnologie, beispielsweise für den Einsatz als lösungsmittelfreie Elektrolyte in Superkondensatoren, sowie in Batterien, Brennstoffzellen oder Farbstoffsolarzellen, die z. T. auch in diesem Projekt behandelt werden sollen. Durch den Einsatz von ILs erhofft man sich eine Verbesserung der Effizienz der elektrochemischen Energiespeicherung und die Möglichkeit der Synthese von neuartigen Elektrodenmaterialien, um dadurch nachhaltige Technologien zu verbessern und den Einsatz von fossilen Energieträgern zu minimieren. Ferner wird die Sicherheit durch den Einsatz von ILs im Vergleich zu Elektrolyten basierend auf organischen Lösemitteln (Dampfdruck, Entflammbarkeit und thermische Instabilität v.a. relevant bei Lithium-Elektrolyten auf Basis organischer Carbonate) merklich erhöht.

Durch diese besondere Eigenschaftskombination finden Ionische Flüssigkeiten auch immer weitere Verbreitung in technischen Umsetzungen, da sie zu einer Verringerung des Ressourcen- und Energieeinsatzes beitragen und z.T. neue technologische Möglichkeiten eröffnen. Ein bekanntes Beispiel für den industriellen Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten ist das von der BASF SE Aktiengesellschaft eingeführte BASILTM-Verfahren („Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids“) mit dem die Raum-Zeit-Ausbeute eines technischen Prozesses drastisch gesteigert werden konnte und die Abtrennung der Produktphase deutlich erleichtert wurde⁶. Durch die intrinsische Sicherheit, die aus der Nichtflüchtigkeit, Nichtentflammbarkeit und in der Regel geringen Giftigkeit der Ionischen Flüssigkeiten resultieren, sind diese ferner in besonderer Weise für den Einsatz in Schülerlaboren geeignet, da sie erheblich zur Sicherheit der praktischen Versuche beitragen bzw. auch organische Chemie ohne kostspielige Absauganlagen ermöglichen.

5.1.2.2 Geeignete Ionische Flüssigkeiten für Schülerversuche

Für das Vorliegen als Flüssigkeit bei Temperaturen unter 100°C spielt bei Ionischen Flüssigkeiten trotz ihres Aufbaus aus Anionen und Kationen eine Reihe von physikalischen Effekten eine entscheidende Rolle, welche die Ausbildung eines stabilen Kristallgitters verhindern bzw. ein einfaches Aufbrechen von diesem mit geringer thermische Energie ermöglichen. Ionische Flüssigkeiten bestehen aus (üblicherweise) asymmetrisch substituierten organischen Kationen mit organischen oder anorganischen Anionen. Die Strukturformeln von einigen häufig verwendeten Anionen und Kationen bei ILs sind in Abbildung 1 dargestellt. Dabei sind die Ionenstrukturen so gewählt, dass eine möglichst große Destabilisierung der Kristallstruktur stattfindet, die flüssige Phase gegenüber der kristallinen also thermodynamisch begünstigt ist.

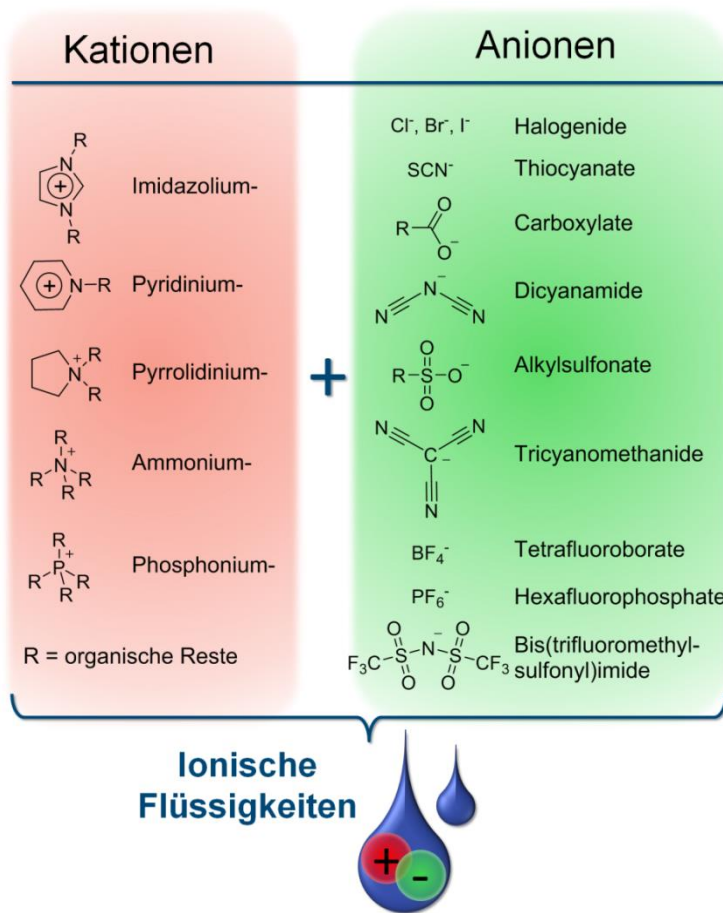


Abbildung 1: Häufig verwendete Strukturformeln von IL-bildenden Kationen und Anionen. Üblicherweise werden unsymmetrische Substitutionsmuster der organischen Reste am Kation verwendet, da diese die Kristallstruktur besser destabilisieren und so zu einer starken Absenkung des Schmelzpunktes beitragen.

Ermöglicht wird dies durch drei Strategien des molekularen Aufbaus, die in der Regel kombiniert werden, um die größtmögliche Absenkung des Schmelzpunktes zu erzielen. Die strukturellen Ansätze sind Ladungsdelokalisierung, Ionen-Asymmetrie und sterisch anspruchsvolle Seitenketten. Die Delokalisierung der Ladung kann dabei über aromatische Ringsysteme (z.B. im Imidazolium- oder Pyridinium Kation), mesomere Grenzstrukturen (beispielsweise in den Sulfonaten oder dem Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid) sowie durch elektronenziehende Gruppen wie Fluoratome (z.B. bei den Tetrafluoroboraten oder Hexafluorophosphaten) bzw. Cyanogruppen (beispielsweise im Dicyanamid- oder Tricyanomethanid-Anion) erfolgen. Asymmetrische Substitutionsmuster durch unterschiedlich lange Kohlenwasserstoffketten werden in der Regel auf die Kationen angewendet, da dies mit einer Verringerung der Symmetrie der Ionen einhergeht, wodurch wiederum die Gitterenergie der kristallinen Phase abgesenkt wird. Durch den Einsatz von sterisch anspruchsvollen Alkylgruppen (v.a. auch im Kation angewendet) wird dagegen die zentrale Ionenladung besser abgeschirmt und durch die hohe Flexibilität langer Alkyl-Seitenketten die Ausbildung einer kristallinen Phase erschwert. Für die Versuche im

Schülerlabor lag der Fokus bei der Suche nach geeigneten Ionischen Flüssigkeiten (neben der Eignung für die speziellen Anwendungen und einfachen Verfügbarkeit bzw. Herstellbarkeit) auf der Ungefährlichkeit für Mensch und Umwelt. Ungünstigerweise liegen nur wenige detaillierte Informationen zum Umweltgefährdungspotential und zur Toxizität der meisten Ionischen Flüssigkeiten vor und die Bewertung muss in der Regel für jede IL separat erfolgen,⁷ auch wenn gewisse Trends erkennbar sind. Tendenziell gelten Ionische Flüssigkeiten jedoch als eher unbedenklich, da sie chemisch sehr inert sind und keine Dämpfe bilden, die eingeatmet werden können. Auch gelten organische Anionen im Allgemeinen als unbedenklicher als anorganische (viele der organischen Anionen finden sich auch in der Umwelt oder in Alltagsprodukten), weswegen sie in diesem Projekt primär untersucht wurden. Ferner wurde in diesem Projekt von der Verwendung der Hexafluorophosphat-Anionen ($[\text{PF}_6]$) abgesehen, da eine Entwicklung des hochtoxischen Fluorwasserstoff-Gases bei Anwesenheit von Feuchtigkeit nachgewiesen werden konnte⁸. Ein ähnliches Problem besteht bei den ILs der früheren Generationen mit Chloraluminat-Anionen ($[\text{AlCl}_4]$, bzw. $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]$), da diese nicht hydrolysebeständig sind und bereits bei Spuren von Wasser Chlorwasserstoff freisetzen. Generell gilt der Einfluss des Anions auf die Giftigkeit der ILs als geringer ausgeprägt im Vergleich mit den Kationen⁹. Untersuchungen zeigen, dass die Toxizität der Kationen mit der Länge der Alkylketten ansteigt¹⁰, weswegen für Schülerversuche auf Ionische Flüssigkeiten mit kurzen Alkylketten, sofern möglich, zurückgegriffen wurde. Die organischen Ausgangssubstanzen für die Kationen sind häufig als gesundheitsgefährdend eingestuft, allerdings stellte die Abtrennung dieser vor der Verwendung der Ionischen Flüssigkeiten in der Regel kein Problem dar. Dies kann z.B. mit gängigen Extraktionsmethoden oder Anlegen von Vakuum erfolgen, sodass die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten eine hohe Reinheit aufweisen. Um die potentielle Gefahren zu minimieren kann manchmal auch auf Ionische Flüssigkeiten zurückgegriffen werden, die sich von Naturstoffen (beispielsweise ILs aus Aminosäureestern) oder von lebensmittelzugelassenen Stoffen ableiten (z.B. das Saccharin-Anion, Ionische Flüssigkeiten auf Vanillinbasis etc.)¹¹.

5.1.2.3 Prinzipien der Green Chemistry

Um die verschiedenen Gesichtspunkte der Nachhaltigkeit beim Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten den Schülerinnen und Schülern näher bringen zu können, ist es notwendig diese mit den Grundsätzen einer nachhaltigeren, ressourcen- und umweltschonenderen Chemie, die mit dem Schlagwort ‚Green Chemistry‘ belegt ist, vertraut zu machen. Als Leitfaden dienen die im Folgenden wiedergegebenen zwölf Prinzipien der Green Chemistry, die erstmals von Paul Anastas und John Warner formulierten wurden^{12,13}.

1. *Abfallvermeidung*: Bei chemischen Reaktionen sollte der anfallende Abfall möglichst minimiert werden, da dieser ansonsten entsorgt werden muss und weitere Aufreinigungsschritte benötigt werden.
2. *Atomökonomie*: Die Synthese sollte darauf abzielen ein Maximum der eingesetzten Stoffe im Endprodukt wiederzufinden.
3. *Vermeidung von Gefahrstoffen*: Soweit möglich und praktikabel, sollten Substanzen eingesetzt werden die eine niedrige oder keine Toxizität für Mensch und Umwelt haben.
4. *Design von sicheren Chemikalien*: Chemische Produkte sollten auf Effizienzsteigerung bei gleichzeitiger Reduktion des Gefährdungspotentials designt werden.
5. *Verzicht auf Hilfsstoffe*: Wo immer möglich, sollte auf Auxiliare, Schutzgruppen, Lösemittel und Trennreagenzien verzichtet werden bzw. deren Einsatz auf ein Minimum reduziert werden.
6. *Ausrichtung auf Energieeffizienz*: Um die Einflüsse auf die Umwelt zu minimieren sollten energieeffiziente Prozesse bevorzugt werden und Reaktionen, sofern praktikabel, bei Umgebungsdruck und -temperatur durchgeführt werden.
7. *Nutzung von erneuerbaren Quellen*: Wann immer technisch und ökonomisch möglich, sollte auf Chemikalien aus erneuerbaren Quellen zurückgegriffen werden.
8. *Reduktion von Derivaten*: Die Nutzung von Schutzgruppen, Modifikationen und dergleichen sollte reduziert und wenn möglich vermieden werden, da durch solche Verfahren weitere Schritte und zusätzliche Chemikalieneinsätze erforderlich werden.
9. *Nutzung von Katalysatoren*: Katalytisch aktive Substanzen sollten so selektiv wie möglich sein und sind gegenüber stöchiometrischen Reagenzien zu bevorzugen.
10. *Abbaubarkeit*: Chemische Substanzen sollten so designt sein, dass sie in ungefährliche Verbindungen abgebaut werden, die nicht umweltgefährdend und/oder persistent sind.
11. *Echtzeitanalyse zur Vermeidung von Gefahrstoffen*: Verbesserte Methoden zur Analyse in Echtzeit sollten entwickelt und genutzt werden, um die Entstehung von Nebenprodukten und gefährlichen Substanzen zu minimieren.
12. *Inhärent sichere Chemikalien*: Chemikalien sollten so designt und gewählt werden, dass sie die potentielle Gefahr von Unfällen, Bränden, Explosionen und Freisetzungen soweit wie nur irgendwie möglich reduzieren.

5.1.3 Vermittlung von naturwissenschaftlich-technischen Grundkenntnissen

Bevor die Schülerinnen und Schüler die Umweltfreundlichkeit und Nachhaltigkeit der Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten erkennen und beurteilen können, sollten ihnen einige grundlegende Kenntnisse aus dem naturwissenschaftlich-technischen Bereich vermittelt werden. Dabei sollte, je nach Klassenstufe und Kenntnisstand, vorhandenes Wissen wiederholt und vertieft werden. Entsprechend müssen nicht alle Faktoren im Detail besprochen werden und sollten auf die jeweiligen Versuche mit kurzen Erläuterungen maßgeschneidert werden. In den folgenden Abschnitten wird jeweils kurz auf Wissen eingegangen, welches für den Kontext der Ionischen Flüssigkeiten relevant ist und je nach Versuch und Durchführung nähergebracht werden sollte.

5.1.3.1 Chemische Grundlagen zur Ionischen Flüssigkeiten

Grundlegend für alle Eigenschaften und damit Einsatzgebiete der Ionischen Flüssigkeiten ist die Ionenbindung. Hier sollte das von den Schülerinnen und Schüler im Chemieunterricht erworbene Wissen (Aufbau und Eigenschaften von Salzen) wiederholt werden und der Gegensatz zur kovalenten Bindung bzw. Metallbindung herausgestellt werden. Gerade für das Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten bietet sich ein Vergleich der in höheren Klassenstufen besprochenen intramolekularen Wechselwirkungen (Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Van-der-Waals Kräfte, Wasserstoff-Brückenbindungen) an. Für die elektrochemischen Versuche ist das bereits im Schulunterricht erworbene Vorwissen über ionische Leitfähigkeit essentiell und kann im Rahmen der praktischen Versuche im Schülerlabor wiederholt und vertieft werden. Auch Redoxreaktionen stellen ein zentrales Themengebiet im Schulunterricht dar. An diese Vorkenntnisse muss im Rahmen der elektrochemischen Redox-Prozesse (bei den Batterien) angeknüpft werden und über die, üblicherweise nicht im Schulunterricht besprochenen, Redox-Potentiale in nicht-wässrigen Medien informiert werden. Allgemein stellt natürlich der Energieumsatz während chemischen Reaktionen eines der fundamental-wichtigen Themen im Chemieunterricht dar. Dieser spielt auch eine entscheidende Rolle für Reaktions- bzw. Prozessführung und ist maßgeblich für die Energieintensivität und damit Umweltverträglichkeit eines Verfahrens.

5.1.3.2 Grundwissen in chemischer Verfahrenstechnik

Zur Evaluation der Umweltrelevanz von chemischen Prozessen benötigen die Schülerinnen und Schüler einige allgemeine Grundkenntnisse über Reaktionsführung und Technik, um die ökologischen Vorteile beim Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten zu erkennen. Da dieses jedoch nur ein Randthema im schulischen Unterricht ist, kann es erforderlich werden, den Schülerinnen und Schülern einige Grundkenntnisse

didaktisch reduziert zu vermitteln. Hierzu zählen beispielsweise die Funktion eines Lösemittels, sicherheitstechnische Aspekte der Verwendung von Chemikalien, Produktabtrennung und -isolierung, Abfallverwertung und -vermeidung, Energieeffizienz und -bilanzen, sowie die Funktion und Vorteile von katalytischen Reagenzien. Alle diese Punkte können aus ökologischer Sicht durch den Einsatz von ionischen Flüssigkeiten direkt oder indirekt optimiert oder werden und so zu nachhaltigeren und umweltfreundlicheren chemischen Prozessen beitragen.

5.1.3.3 Zu vermittelnde physikalische Grundlagen

Physikalische Gesetze bilden das Fundament der Chemie und sind daher eng mit den chemischen Eigenschaften und den praktischen Anwendungen der Verfahrenstechnik verwoben. Entsprechend sollte für die im Zuge dieses Projektes entwickelten Versuche an Grundwissen aus dem Physikunterricht angeknüpft werden und weiteres Wissen mit dem Schwerpunkt auf Physikalischer Chemie vermittelt werden. Dazu gehört beispielsweise das Wissen über chemische Thermodynamik mit den fundamentalen Zustandsgrößen Enthalpie und Entropie sowie die Geschwindigkeitsgesetze von chemischen Reaktionen. Für konkrete Versuche zur Elektrochemie sind Grundlagen zum elektrischen Strom, zu Elektrolyten, zu elektrischen Bauteilen und Vorgängen, wie Plattenkondensatoren sowie Ionenleitern unerlässlich und werden in der Regel im Schulunterricht vermittelt, bzw. können im Kontext der praktischen Versuche im Schülerlabor aufgefrischt werden.

5.1.3.4 Fachwissenschaftliche Lernziele der einzelnen Arbeitsprogramme

Die konkreten fachwissenschaftlichen Ziele der einzelnen Arbeitspakete sind in Tabelle 1 stichpunktartig aufgelistet und wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten umrissen. Es wird hier, wie bereits angesprochen, teilweise an schon vorhandenes Schulwissen angeknüpft, dieses weiter ausgebaut und in praktischen Schüler- und Demonstrationsversuchen umgesetzt. Das vermittelte Fachwissen bildet dabei die Grundlage für die Bewertungskompetenz der Schülerinnen und Schüler von ionischen Flüssigkeiten und deren Kontext in einer nachhaltigen und ökologischeren Entwicklung.

Tabelle 1: Zu vermittelte fachwissenschaftliche Kenntnisse der verschiedenen Projektpunkte.

Teil des Projektes	Fachwissenschaftliche Ziele
<i>AP 1: Energierelevante Elektrochemie</i>	
T 1.1: Superkondensator	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten - Funktionsweise eines Doppelschicht-Kondensators - Definition und Eigenschaften eines Elektrolyten und der elektrochemischen Doppelschicht sowie Faktoren die diese bestimmen - Energiespeichermedien für eine effektive Nutzung von elektrischer Energie mit Nachhaltigkeits- und Umweltaspekten
T 1.2: Redox-Fluss-Batterie	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten - Redox-Prozesse und elektrochemische Potentiale in verschiedenen Flüssigkeiten - Aufbau von elektrochemischen Zellen - Energiespeichermedien für eine effektive Nutzung von elektrischer Energie mit Nachhaltigkeits- und Umweltaspekten
T 1.3: Dual-Li-Ionen-Batterie	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten - Funktionsweise und Aufbau von Batterien mit Schwerpunkt auf Li-Ionen-Batterien - Redox-chemische Vorgänge - Energiespeichermedien für eine effektive Nutzung von elektrischer Energie mit Nachhaltigkeits- und Umweltaspekten
T 1.4: Organische Photozelle nach Grätzel	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten - Photochemische Grundlagen und Photosynthese - Definition und Eigenschaften von verschiedenen Elektrolyten - Erzeugung von elektrischer Energie aus erneuerbaren Energiequellen mit Nachhaltigkeits- und Umweltaspekten
<i>AP 2: Nachwachsende Rohstoffe</i>	
T 2.1: Auflösen von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten und Spinnen von Fäden	<ul style="list-style-type: none"> - Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten - Bedeutung von nachwachsenden Rohstoffen, sowie Rezyklierung und deren ökologische sowie ökonomische Relevanz - Problematik des industriellen Viskoseverfahrens - Grundlagen des Aufbaus von biologischem Materialien/Polymeren - Rezyklierung von Chemikalien - Verringerung von Chemikalien- und

- Abschlussbericht -

	Energieeinsatz in technischen Prozessen
T 2.2: Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung	<ul style="list-style-type: none">- Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten- Bedeutung von nachwachsenden Rohstoffquellen und ökologische sowie ökonomische Relevanz- Grundlagen der Elektrochemie und deren Vorteile (Atomökonomie, Abfallvermeidung etc.)- Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik (Extraktion, Auftrennung von Stoffgemischen)
T 2.3: Polymere aus Lignin	<ul style="list-style-type: none">- Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten- Bedeutung von nachwachsenden Rohstoffquellen und ökologische sowie ökonomische Relevanz- Verschiedene Polymerklassen und deren Eigenschaften- Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik (mit Schwerpunkt auf Produktion)
AP 3: Katalyse	<ul style="list-style-type: none">- Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten- Prinzip und Vorteile der Katalyse- Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik (Abtrennung von Produkten und Katalysatoren)- Ökologische und ökonomische Aspekte der Rezyklierung/ Katalysatorrückgewinnung
AP 4: Urban Mining	<ul style="list-style-type: none">- Grundlagen von Ionischen Flüssigkeiten- Bedeutung und ökologische sowie ökonomische Relevanz von anthropogenen Lagerstätten, Abfallvermeidung, Rezyklierung- Grundlagen der Komplexbildung- Elektrochemische Abscheidung

5.1.3.5 Nachhaltige Entwicklung und Green Chemistry-Aspekte der einzelnen Projektteile

Der Schwerpunkt der in diesem Projekt entwickelten Schülerlaborversuche lag auch auf nachhaltigeren und umweltschonenderen Techniken, die durch den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten ermöglicht werden. Dabei sollte auch eine Bewertung bzw. Einschätzung der vielschichtigen Faktoren, welche Chemie umweltverträglicher machen, durch die Lernenden erfolgen. Hierzu sollten die Schülerinnen und Schüler Grundkenntnisse und erweitertes Wissen über Ionische Flüssigkeiten und deren ökologische Vor- bzw. Nachteile erwerben. Je nach konkreter Aufgabenstellung werden so nacheinander die vielseitigen Aspekte der ILs angesprochen, welche in den Prinzipien der Green Chemistry aufgegriffen werden. Im Verlauf der entwickelten Versuchsreihen werden die Schülerinnen und Schüler daher auch zwangsläufig mit den Green Chemistry-Prinzipien konfrontiert und wo diese im Gesamtkontext eher

von Ionischen Flüssigkeiten bzw. eher von konventionellen Chemikalien erfüllt werden. Eine Auswahl der von Ionischen Flüssigkeiten erfüllten Green Chemistry Prinzipien ist in Tabelle 2 zusammengefasst (die nicht erfüllten Prinzipien sind im ökologischen Gesamtkontext in Kapitel 5.1.3.6 wiedergegeben).

Tabelle 2: Beiträge von Ionischen Flüssigkeiten zur Green Chemistry.

Prinzip der Green Chemistry	Beiträge von Ionischen Flüssigkeiten allgemein
1. Abfallvermeidung	<ul style="list-style-type: none">- Keine Verluste durch Verdampfung- Wiedereinsetzbar aufgrund der hohen thermischen und elektrochemischen Stabilität- Steigerung von Reaktionsausbeuten möglich- Häufig in Langzeitanwendungen (z.B. Kondensatoren, Akkumulatoren etc.)- Häufig multifunktionaler Nutzen
2. Atomökonomie	<ul style="list-style-type: none">- Kein negativer Beitrag, da üblicherweise nicht an chemischen Reaktionen beteiligt
3. Vermeidung von Gefahrstoffen	<ul style="list-style-type: none">- Ionische Flüssigkeiten sind in der Regel als weniger giftig für Mensch und Umwelt einzustufen- Exposition über die Gasphase nicht gegeben- Kein Entzünden oder Explosion
4. Design von sichereren Chemikalien	<ul style="list-style-type: none">- Ionische Flüssigkeiten gelten als sicherer im Vergleich zu konventionellen organischen Lösemitteln (oder dem anorganischen CS₂, welches bei der industriellen Celluloseverarbeitung eingesetzt wird)- Bei vielen Prozessen ist eine Effizienzsteigerung durch den Einsatz von ILs möglich
5. Verzicht auf Hilfsstoffe	<ul style="list-style-type: none">- ILs können einen Beitrag zur Verringerung der Hilfsstoffe sein, da sie beispielsweise als Lösemittel und Ligand in Katalysen dienen- Ein vollständiger Verzicht auf Lösemittel ist in den allermeisten chemischen Reaktionen nicht möglich
6. Ausrichtung auf Energieeffizienz	<ul style="list-style-type: none">- ILs ermöglichen neuartige Prozessführungen, die helfen Energie und Zeit einzusparen
7. Nutzung von erneuerbaren Quellen	<ul style="list-style-type: none">- ILs ermöglichen eine Erschließung von vorher nur schlecht zugänglichen erneuerbaren Rohstoffquellen (z.B. Cellulose, Lignin)- Gewisse Ionische Flüssigkeiten können aus erneuerbaren Quellen gewonnen werden
8. Reduktion von Derivaten	<ul style="list-style-type: none">- kein negativer Einfluss, da ILs üblicherweise nicht direkt an chemischen Reaktionen beteiligt sind

9. Nutzung von Katalysatoren	<ul style="list-style-type: none">- ILs können gewisse chemische Reaktionen katalysieren- ILs bilden häufig aktive Katalysatorkomplexe oder unterstützen Katalysatoren (z.B. als Ligand)- Ionische Flüssigkeiten ermöglichen häufig eine effektive Katalysatorrückgewinnung
10. Abbaubarkeit	<ul style="list-style-type: none">- Die Abbaubarkeit von Ionischen Flüssigkeiten ist allgemein sehr wenig untersucht. Es existieren allerdings einige Arbeiten zu natürlich vorkommenden¹⁴ oder biologisch abbaubaren^{15,16} Ionischen Flüssigkeiten
11. Echtzeitanalyse zur Vermeidung von Gefahrstoffen	<ul style="list-style-type: none">- Kaum Einfluss der Ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu konventionellen organischen Lösemitteln
12. Inhärent sichere Chemikalien	<ul style="list-style-type: none">- Deutlicher Beitrag der Ionischen Flüssigkeiten zur Sicherheit von Prozessen, da diese nicht verdampfen und nicht entflammbar sind (deutliche Verringerung des Brand- und Explosionsrisikos)

Während und nach der Durchführung der praktischen Versuche sollten die Schülerinnen und Schüler diese Aspekte erkennen und bewerten, in welcher Form Ionische Flüssigkeiten zu einer ökologischen Verbesserung in diesen Anwendungen beitragen, bzw. wo deren Verwendung Nachteile mit sich bringt und an welchen Stellen Verbesserungsbedarf besteht. Sollten diese Vorteile nicht direkt offensichtlich sein, kann von Seiten der didaktischen Fachkräfte natürlich auch eine zielführende Diskussion angeregt werden. In Tabelle 3 sind die didaktischen Ziele des Projektes zu Ionischen Flüssigkeiten im Kontext einer Nachhaltigen Entwicklung und der Green Chemistry zusammengetragen und differenziert aufgeführt. Zu beachten ist jedoch, dass es die hier ausgewählten Schüler- und Demonstrationsversuche nur die Vorteile der Anwendung von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber der konventionellen Chemie aufzeigen und, dass für die gesamte Ökobilanz noch viele weitere Faktoren (Toxizität, Persistenz, Energie- und Stoffeintrag der Synthese, Rezyklierbarkeit etc.) berücksichtigt werden müssen. Es zeichnet sich jedoch ab, dass Ionische Flüssigkeiten mit multifunktionellem Nutzen und spezieller Anpassung an eine Aufgabenstellung sehr großes Potential für zukünftige Anwendungen und eine bessere Gesamt-Ökobilanz als konventionelle Chemikalien haben. Dagegen ist der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als einfaches Lösemittel in den allermeisten Anwendungen ökologisch und ökonomisch nicht sinnvoll.¹⁷

Tabelle 3: Didaktische Ziele zu Ionischen Flüssigkeiten im Kontext einer nachhaltigen Entwicklung/ Green Chemistry.

Teil des Projektes	Fachwissenschaftliche Ziele
<i>AP 1: Energierelevante Elektrochemie</i>	
T 1.1: Superkondensator	<ul style="list-style-type: none">- Ionische Flüssigkeiten als wichtiges Medium für die Energietechnik zur Steigerung der Energieeffizienz und Sicherheit elektrischer Speicher- Ionische Flüssigkeiten könnten einen Beitrag zur Energiewende (z.B. in elektrisch betriebenen Fahrzeugen etc.) leisten- Ionische Flüssigkeiten machen elektrotechnische Anwendungen sicherer (nicht-flüchtige, nichtentflammbare, thermisch stabile Elektrolyte)- Abfallvermeidung durch Langlebigkeit (chemisch und thermisch sehr stabil)
T 1.2: Redox-Fluss-Batterie	<ul style="list-style-type: none">- Ionische Flüssigkeiten als wichtiges Medium für die Energieumwandlung und -speicherung- Ionische Flüssigkeiten leisten einen Beitrag zur Energiewende (z. B. als stationäre Energiespeicher bei der heimischen Solar-energiespeicherung)- Ionische Flüssigkeiten machen elektrotechnische Anwendungen sicherer (nicht-flüchtige, nichtentflammbare Lösemittel)- Abfallvermeidung durch Langlebigkeit und Rezyklierbarkeit (chemisch und thermisch sehr stabil)- Reduktion des Energie- und Chemikalieneinsatzes durch hohe Speicherkapazitäten
T 1.3: Dual-Li-Ionen-Batterie	<ul style="list-style-type: none">- Ionische Flüssigkeiten als neuartige Elektrolyte für die Energietechnik und Energiespeicherung- Ionische Flüssigkeiten leisten einen Beitrag zur Energiewende (z.B. als Elektrolyt in den Batterien von elektrischen Fahrzeugen)- Ablösung und Verringerung von entflammaren, toxischen und ätzenden Stoffen (z.B. Schwefelsäure oder Cadmium in Batterien)- Ionische Flüssigkeiten machen elektrotechnische Anwendungen sicherer (nicht-flüchtige, nichtentflammbare Komponenten)- Abfallvermeidung durch Langlebigkeit und Rezyklierbarkeit (chemisch und thermisch sehr stabil)

- T 1.4: Organische Photozelle nach Grätzel
- Ionische Flüssigkeiten als wichtiges Medium für die Energietechnik zur Steigerung der Energieeffizienz
 - Ionische Flüssigkeiten leisten einen Beitrag zur Energiewende (hier als Elektrolyt für die langzeitstabile farbstoff-sensibilisierte Solarzellen)
 - Ionische Flüssigkeiten machen elektrotechnische Anwendungen sicherer (nichtflüchtige, nicht-entflammbare Lösemittel)
 - Abfallvermeidung durch Langlebigkeit und Rezyklierbarkeit (chemisch und thermisch sehr stabil)

AP 2: Nachwachsende Rohstoffe

- T 2.1: Auflösen von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten und Spinnen von Fäden
- Ionische Flüssigkeiten als innovative Lösemittel für die Erschließung von erneuerbaren Rohstoffquellen
 - Ionische Flüssigkeiten als wiedernutzbare, verlustfreie und sichere Lösemittel (nichtentflammbar und geringer toxisch als das CS₂ des Viskoseprozesses)
 - Verringerung von Chemikalien- und Energieeinsatz durch Wiedereinsetzbarkeit
 - Beitrag zur Verringerung der Nutzung von fossilen Energieträgern

- T 2.2: Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung
- Ionische Flüssigkeiten als neuartige Lösemittel für die Erschließung von erneuerbaren Rohstoffquellen
 - Ionische Flüssigkeiten als wiedernutzbare, verlustfreie und sichere Lösemittel
 - Elektrochemie als abfallarmes und energieeffizientes Verfahren
 - Verringerung von Chemikalien- und Energieeinsatz durch Wiedereinsetzbarkeit
 - Beitrag zur Verringerung der Nutzung von fossilen Energieträgern

- T 2.3: Polymere aus Lignin
- Ionische Flüssigkeiten als neuartige Lösemittel für die Erschließung von erneuerbaren Rohstoffquellen
 - Ionische Flüssigkeiten als wiedereinsatzbare, verlustfreie und sichere Lösemittel
 - Verringerung von Chemikalien- und Energieeinsatz durch Wiedereinsetzbarkeit
 - Beitrag zur Verringerung der Nutzung von fossilen Energieträgern

- AP 3: Katalyse*
- Ionische Flüssigkeiten als wiedereinsatzbare, verlustfreie und sichere Lösemittel
 - Steigerung der Energieeffizienz und Atom-

- Abschlussbericht -

- ökonomie bei Einsatz in katalytischen Prozessen
- Energieeffizienz bei der Abtrennung von Reaktionsprodukten
- Multifunktionaler Nutzen von ILs
- Ökologische Aspekte der Katalysator-Rückgewinnung

AP 4: Urban Mining

- Ionische Flüssigkeiten als wiedereinsatzbare, verlustfreie und sichere Lösemittel mit gezielt einstellbaren Eigenschaften
 - Nachhaltigkeitsaspekte von Rezyklierung und Verringerung von Schwermetallbelastungen in der Umwelt
 - Energieeffizienz bei der selektiven Komplexbildung und Abtrennung in Multiphasensystemen
 - Verringerung von Chemikalien- und Energieeinsatz durch Wiedereinsatzbarkeit
-

5.1.3.6 Umweltrelevanz von Ionischen Flüssigkeiten in der Gesamtheit

Ionische Flüssigkeiten können einen Beitrag zu einer nachhaltigeren und umweltfreundlicheren Chemie leisten, sind jedoch nicht per se umweltfreundlich. Wie bereits erwähnt, hängt die Bewertung, ob eine Ionische Flüssigkeit eine spezielle Technik, ein Verfahren oder eine Anwendung umweltfreundlicher macht, von einer Vielzahl an Faktoren ab, die alle gegeneinander aufgewogen werden müssen. So sind beispielsweise auch die biologische Abbaubarkeit, Persistenz in der Umwelt sowie die Giftigkeit wichtige Kriterien für die Bewertung der Umweltrelevanz von Ionischen Flüssigkeiten. Daher werden hier einige allgemeine Tendenzen besprochen, welche die Umweltverträglichkeit von Ionischen Flüssigkeiten erhöhen. Darunter fällt zum Beispiel die Verwendung von kurzen Alkylketten (verringert das Durchdringen der Hautbarriere), die Abwesenheit von Halogenatomen oder die Gewinnung von Ionischen Flüssigkeiten aus Naturstoffen bzw. deren Derivaten oder Stoffen, die als unbedenklich gelten (z.B. ILs auf Basis von Aminosäuren, Saccharinaten, Acesulfamaten, mit Sulfon- und Phosphonsäuren-Anionen, etc.). Ein gravierender Nachteil von Ionischen Flüssigkeiten ist ferner die vergleichsweise aufwendige, energie- und chemikalienintensivere Synthese, die jedoch mit steigender Verbreitung durch massenhafte Produktion und mehrfachen Einsatz potentiell kompensiert werden kann. Eine umweltfreundlichere Alternative zu organischen Lösemitteln und ILs sind natürlich immer wässrige Systeme, die jedoch nur eine sehr schmale Anwendungsbreite haben und daher häufig nicht anwendbar sind. Gründe hierfür liegen in der Unlösbarkeit vieler organischer Komponenten in Wasser sowie deren Reaktivität bzw. Unbeständigkeit gegenüber Hydrolyse sowie der nur geringen elektrochemischen Stabilität von wässrigen Systemen. Eine Übersicht und einige beispielhafte Bewertungen zu den Umwelteinflüssen gibt das Schaubild in Abbildung 2.

Konventionelle Chemikalien

- ⊕ Energieeffiziente Gewinnung (Destillation aus Mineralöl oder Direktsynthesen)
 - ⊕ Zum Teil aus Nebenprodukten gewinnbar
 - ⊖ Gewinnung meist aus fossilen Rohstoffen
-
- ⊕ In Regel ohne Lösemittel und hohe Ausbeuten
 - ⊕ Optimierte und etablierte Erfahrungen mit wenig Abfallprodukten
 - ⊕ häufig Katalysatoreinsatz möglich
 - ⊕ meist einstufige Reaktionen (Verringerung des Chemikalien und Energieeinsatzes)
-
- ⊕ Aufreinigung meist einfach (i.d.R. durch Destillation)
 - ⊕ Meist bereits stark optimierte Verfahren
 - ⊕ Häufig alternative umweltfreundlichere Technologien in der Entwicklung oder dem Einsatz (Mikroreaktoren, Mikrowellensynthesen, wässrige Systeme,...)
 - ⊖ Eingeschränkte Verfahrensmöglichkeiten
 - ⊖ Gefahren durch Verdampfung, Brennbarkeit oder Explosionsgefährdung
 - ⊖ Meist nur bedingt wiedereinsatzbar
 - ⊖ Umweltbelastung durch Verluste (Verdampfen) und größere Abfallmengen
-
- ⊕ Meist sehr gut untersucht und bekannt
 - ⊕ Geringerer Chemikalien- und Energieeinsatz bei der Synthese
 - ⊕ Nutzung von Neben- bzw. Abfallprodukten einfacher
 - ⊖ Erhöhtes Unfallrisiko durch ätzende Eigenschaften, Brennbarkeit, Explosionsfähigkeit
 - ⊖ Häufig Chemikalien mit hohem Gefährdungspotential häufig nur schwierig ersetzbar
 - ⊖ Freisetzung durch Verdampfungsverluste
 - ⊖ Nutzung von Schwermetallen

Ionische Flüssigkeiten

- ⊕ Gewinnung aus Naturstoffen möglich (z.B. Aminosäuren)
 - ⊖ Energieintensivere Prozesse/ keine Direktsynthesen möglich
 - ⊖ I. d. R. umwelt- und gesundheitsgefährdende Substanzen (Halogenverbindungen, Alkylierungsmittel)
-
- ⊕ Hohe Ausbeuten
 - ⊖ Energieintensivere Prozesse/ mehrstufige Reaktionen
 - ⊖ Meist Lösemittel erforderlich; Anfall von Abfall- und Nebenprodukten
 - ⊖ In aller Regel kein Katalysatoreinsatz möglich
-
- ⊕ Neuartige Prozessmöglichkeiten
 - ⊕ Erhöhte Sicherheit
 - ⊕ I. d. R. wiedereinsatzbar
 - ⊕ Höhere Ausbeuten, geringere Abfallmengen
 - ⊕ Energiesparende und nachhaltige Verfahren
 - ⊕ Keine Verluste durch Verdampfen
 - ⊕ Breites Einsatzgebiet
 - ⊕ Leicht modifizierbar „task-specific“
 - ⊕ häufig mehrfacher Nutzen (z.B. Ligand und Lösemittel)
 - ⊖ Aufreinigung u.U. problematisch
 - ⊖ Konkurrenz gegen andere umweltfreundlichere Technologien (z.B. wässrige Systeme)
-
- ⊕ Können biologisch abbaubar designt werden
 - ⊕ Geringere Exposition ,da keine Verluste durch Verdampfen
 - ⊕ Können potentiell gefährliche Substanzen ersetzen
 - ⊕ Tendenziell minder- bis ungiftig
 - ⊕ Toxizität kann aus dem Aufbau gut abgeschätzt werden
 - ⊕ Reduktion von Chemikalienabfall durch Wiedereinsatz
 - ⊕ Potentielle Energieeinsparung in Prozessen
 - ⊕ Verringerung des Unfallrisikos
 - ⊖ Nur wenige konkrete Datensätze zu Toxizität und Persistenz
 - ⊖ Energie- und chemikalienintensive Synthese
 - ⊖ Im Kontaminationsfall schwierig zu reinigen



Abbildung 2: Vor- und Nachteile der Verwendung von konventionellen Chemikalien und Ionischen Flüssigkeiten.

Dieses Schaubild bildet einen Leitfaden für die didaktischen Fachkräfte, welche eine aktive Diskussion zum Für und Wider beim Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber konventionellen Chemikalien führen sollen. Es könnten beispielsweise die angeführten großen Kernpunkte ausgeteilt werden und die Schülerinnen und Schüler sollen in Eigenarbeit verschiedene Argumente für und wider konventionelle Chemikalien bzw. Ionische Flüssigkeiten zusammentragen und diese anschließend zusammen mit der Lehrkraft nach Gewichtung und ökologischer Relevanz bewerten.

Zusammenfassend bieten umweltfreundlich designte, nicht persistente Ionische Flüssigkeiten mit multifunktionellem Nutzen ökologische und ökonomische Vorteile bei verschiedenen Anwendungen. Allerdings müssen diese Vorteile für jede IL und jede Anwendung mit den Nachteilen, die sich durch die Herstellung, Persistenz etc. ergeben, sorgfältig abgewogen werden. Daher sind Ionische Flüssigkeiten eine Verbindungsklasse mit hohem Potential für nachhaltige Anwendungen. Dabei müssen die Ionischen Flüssigkeiten allerdings in ökologischer und ökonomischer

Sicht mit anderen Technologien konkurrieren und können nicht alle Kriterien der Umweltfreundlichkeit immer in vollem Maße erfüllen. Die Einbindung von ILs wird vor allem in Anwendungen erwartet, in denen Ionische Flüssigkeiten einen merklichen Vorteil gegenüber konventionellen Lösemittel, Chemikalien oder Prozessen haben, nicht aber weitgehend als Ersatz für organische Lösemittel.

5.1.4 Zusammenfassung des didaktischen Konzeptes

Versuche mit Ionische Flüssigkeiten sind ein für Schülerlabor und Schule interessantes, innovatives Konzept, das an bereits vermitteltes Schulwissen anknüpft und die Motivation der Lernenden durch aktuelle gesellschaftliche und technische Fragestellungen steigert. Die vorhandenen naturwissenschaftlich-technischen Kenntnisse werden dabei mit anschaulichen, von den Schülerinnen und Schülern selbst durchgeführten Versuchen vertieft. Die Teilprojekte decken dabei ein breites, vielseitiges Gebiet der Naturwissenschaften und Technik ab und kombinieren bzw. erweitern dieses um das Wissen der Anforderungen an nachhaltige Technologien. Die Schülerinnen und Schüler können auf diese Weise durch praktische Erfahrungen einen Einblick in die aktuelle Forschung erhalten und die Tragweite bzw. das revolutionäre Potential von Ionischen Flüssigkeiten, besonders im Zug einer Nachhaltigen Entwicklung, direkt erkennen. Durch einen Vergleich mit etablierten organischen Lösemitteln, Chemikalien und Prozessführungen soll dabei die Bewertungskompetenz der Lernenden in Bezug auf die ökologischen Vor- und Nachteile beim Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten gestärkt werden, was eines der Kernziele dieses Projektes war. Die so erworbene Kompetenz und das gewonnene Wissen sollen ihnen in ihrem späteren Lebensweg, v.a. in naturwissenschaftlich-technischen Bereichen helfen zu einer nachhaltigeren und umweltverträglicheren technologischen Entwicklung beizutragen. Die Beschäftigung der Schülerinnen und Schüler mit Ionischen Flüssigkeiten macht diesen deutlich, dass es sinnvoll und notwendig ist, nach neuartigen Konzepten und Verfahren zu suchen, welche die Kriterien der Nachhaltigkeitssteigerung besser erfüllen. Ferner sollte deutlich werden, dass diese Suche nach alternativen, grüneren Technologien sehr komplex ist und nicht ohne wissenschaftlich-technisches Know-How bewerkstelligt werden kann, wobei der Chemie im Speziellen eine Schlüsselrolle zukommt. Ionische Flüssigkeiten bieten zwar einige sehr vielversprechende ökologische Vorteile in der Anwendung, allerdings muss immer der gesamte ökologische Rahmen eines Verfahrens bzw. einer Technik berücksichtigt werden, um zu entscheiden, inwiefern diese als „grüner“ zu bewerten sind. Die Schülerinnen und Schüler sollten erkennen, dass die Entwicklung einer umweltfreundlicheren Chemie aus sozialer, ökonomischer und ökologischer Sicht ein überaus erstrebenswertes und sinnvolles Konzept ist und den Innovationen aus der Chemie eine tragende Rolle in der Entwicklung zu einer nachhaltigeren Gesellschaft zukommt.

6. Bearbeitung der einzelnen Arbeitspakete

6.1 Erfolgreiche Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.1: Superkondensator

6.1.1 Grundlagen der Versuche mit Superkondensatoren

Superkondensatoren („Supercaps“), gelegentlich auch als Ultrakondensatoren bezeichnet, sind elektrochemische Bauteile, die eine Weiterentwicklung der konventionellen Doppelschichtkondensatoren darstellen. Doppelschichtkondensatoren sind dabei die Kondensatorbauart mit der höchsten Energiedichte und den höchsten Werten für die Kapazität pro Bauvolumen. Entsprechend sind sie sehr interessante elektrochemische Speicher für eine Vielzahl an potentiellen Anwendungen, sowohl im stationären (z.B. Speicherung von Solarenergie) und portablen (z.B. in Mobiltelefonen) als auch im mobilen Bereich (beispielsweise bei der Elektromobilität unter anderem zur Speicherung von Bremsenergie¹⁸). Daher hat auch diese Technologie großes Interesse in den Fachwissenschaften und im industriellen Bereich erlangt¹⁹. Mit einfachen, von den Schülerinnen und Schülern selbst durchführbaren Versuchen, soll den Lernenden diese Technologie didaktisch näher gebracht werden. Doppelschichtkondensatoren speichern die Energie in sogenannten Helmholtz-Doppelschichten, welche sich beim Ladevorgang an den Elektroden durch Elektrosorption ausbilden. Gegenüber Batterien und anderen elektrochemischen Speichern unterscheiden sich Doppelschicht-kondensatoren im Energiespeichermechanismus, da keine chemische Reaktion bzw. Elektronenübertragung stattfindet. Durch diese Art der rein physikalischen Energiespeicherung verfügen Doppelschichtkondensatoren über eine extrem hohe Zyklenstabilität und Lebensdauer mit nur sehr geringen Kapazitätsverlusten²⁰. Die im Kondensator speicherbare Energie ist dabei nach der Gleichung $E = \frac{1}{2} CV^2$ (mit C: Kapazität des Kondensators; V: angelegte Spannung) proportional zum Quadrat der Spannung. Da wässrige Systeme durch die Elektrolysespannung des Wassers limitiert sind, können bei der Verwendung von wässrigen Systemen maximal Ladespannungen von etwas über 1 V (wenn die Überspannung der Elektrodenmaterialien berücksichtigt wird) erreicht werden. Zur Erhöhung der Speicherkapazität der elektrochemischen Doppelschichtkondensatoren kommen daher häufig organische Elektrolytsysteme, in der Regel auf Basis von Acetonitril, zum Einsatz. Dieses birgt jedoch gewisse Sicherheitsrisiken, da Elektrolyte basierend auf organischen Lösemitteln einen hohen Dampfdruck haben und leicht entflammbar sind, was bei hohen Temperaturen sogar Explosionen hervorrufen kann. Dabei werden meist auch sehr giftige Substanzen (beispielsweise Cyanwasserstoff) freigesetzt. Ionische Flüssigkeiten bieten durch ihre intrinsischen Eigenschaften nahezu ideale Bedingungen für den Einsatz als Elektrolyten in Superkondensatoren²¹⁻²⁴. So verfügen sie über eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit, eine sehr hohe Ionenkonzentration und ein breites elektrochemisches

Fenster²⁵, welches sehr hohe Ladespannungen (teilweise bis über 5 Volt) zulässt. Darüber hinaus verfügen sie meist über ein sehr breites Temperaturfenster, in welchem sie als Flüssigphase vorliegen und hohe thermische Stabilität, was einen Einsatz auch bei extremeren Bedingungen zulässt. Durch ihre Nichtflüchtigkeit und ihren vernachlässigbaren Dampfdruck kommt es darüber hinaus zu keinem Umwelteintrag und die Sicherheit der Superkondensatoren wird merklich erhöht. Ferner ermöglichen ihre einstellbaren Phaseneigenschaften eine gezielte Anpassung für einen späteren Extraktions- und Rezyklierungsprozess, sodass die in Superkondensatoren verwendeten Ionischen Flüssigkeiten prinzipiell relativ einfach wiedergewonnen werden könnten.

6.1.2 Praktische Umsetzung von Superkondensatoren mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche

Für die erfolgreiche Entwicklung eines Schülerexperimentes mussten wir in diesem Arbeitspaket folgende Punkte möglichst optimal wählen, sodass ein sicherer und leistungsstarker d.h. effektvoller Superkondensator erhalten wird, der zusätzlich auch kostengünstig und einfach in der Herstellung ist. Dazu zählen:

- *Art der Elektrodenmaterialien*: Diese sollte möglichst kostengünstig, einfach zu handhaben und kommerziell verfügbar sowie elektrochemisch inert sein.
- *Die Elektrodenbeschichtung* sollte möglichst kostengünstig, einfach zu erwerben und leistungsfähig sein.
- *Wahl der Ionischen Flüssigkeit*: Die verwendete ILs sollten einfach und kostengünstig zu synthetisieren und/oder kostengünstig kommerziell erwerblich sein. Ferner sollte sie elektrochemisch sehr stabil und bei Raumtemperatur flüssig sein, eine niedrige Viskosität und hohe Leitfähigkeit haben sowie ein gutes Benetzungsverhalten für die Elektrodenbeschichtung und den Separator vorweisen.
- Der verwendete *Separator* sollte möglichst einfach und kostengünstig zu erwerben sein, da kommerzielle Separatorfolien meist schwer zu beziehen sind.
- *Bauart* des Kondensators sollte so gewählt werden, dass der Kondensator möglichst einfach zu konstruieren ist und viel Leistung vorweist, ohne dass größere Mengen an Ionischer Flüssigkeit benötigt werden (aus Kostengründen).
- *Lade- und Entladegerätschaften* sollten möglichst einfach und kostengünstig zu beschaffen sein und die Funktion des Kondensators möglichst effektiv anzeigen.

In diesem Teil des Arbeitspakets haben wir erfolgreich eine Reihe an didaktisch-reduzierten Experimenten entwickelt, welche die angesprochenen Kriterien erfüllen.

Die besten Ergebnisse nach den oben angesprochenen Kriterien konnte dabei mit der folgende Kombination aus Materialien erzielt werden:

- *Elektrodenmaterialien:* Als relativ preisgünstiges, inertes und relativ einfach zu bearbeitendes Material hat sich rostfreier Edelstahl (Typ: V2A) bewährt. Dieser kann beispielsweise mit einer einfachen Metallsäge auf die erforderliche Geometrie zugeschnitten werden oder ist in Form von kleinen Platten kommerziell erhältlich.
- *Elektrodenbeschichtung:* Auch wenn sich in industriellen Anwendungen und der fachwissenschaftlichen Forschung verschiedene Graphit- und Graphen-Nanopartikel als Material für die Elektrodenbeschichtung von Superkondensatoren etabliert haben, sind diese jedoch für Schülerlabor und Schule eher schwierig zugänglich und vergleichsweise kostspielig. Unsere Versuche haben ergeben, dass vergleichsweise gute Ergebnisse auch mit Aktivkohle erzielt werden können, welche die Vorteile der einfachen und kostengünstigen Verfügbarkeit mit sich bringt. Diese befindet sich im Angebot von vielen gängigen Chemikalienlieferanten und muss nicht von spezialisierten Firmen bezogen werden. Andere einfach zu beziehende Kohlenstoffmaterialien, wie beispielsweise gepulverte Holzkohle, lieferten dagegen nur sehr unbefriedigende Ergebnisse.
- *Wahl der Ionischen Flüssigkeit:* Nach ausgiebigen Untersuchungen über die Art der verwendeten Ionischen Flüssigkeit wurde 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluoromethansulfonyl)imid $[\text{Py}_{14}][\text{NTf}_2]$ als am besten geeigneter Elektrolyt ausgewählt. Diese IL ist bei Raumtemperatur flüssig und vereint eine niedrige molare Masse mit einer vergleichsweise niedrigen Viskosität, hoher Leitfähigkeit und weitem elektrochemischem Fenster sowie einem hydrophoben Verhalten, welches ein Eindringen von Wasser weitestgehend unterbindet. Ferner ist sie vergleichsweise kostengünstig kommerziell verfügbar. Andere Ionische Flüssigkeiten mit weiten elektrochemischen Fenstern sind prinzipiell auch einsetzbar, allerdings meist anspruchsvoller in der Synthese oder schwieriger bzw. kostspieliger im Bezug von kommerziellen Anbietern.
- Als geeignete *Separatoren* zur Verhinderung eines Kurzschlusses dienten für diese Versuche Filterpapiere, da diese einfach und kostengünstig zu beschaffen sind bzw. zur Grundausstattung von Schule und Schülerlabor gehören.
- *Bauart:* Prinzipiell sind verschiedene Bauarten des Kondensators denkbar, wobei sich in unseren Versuchen die Kontaktierung an einer Seite mit zwei sich gegenüber stehenden Elektrodenenden bewährt hat. Auf diese Weise kann man den Kondensator einfach mit handelsüblichem Paketband umwickeln, um für die Zeitdauer der Versuche eine relativ gute Dichtigkeit zu erreichen. Selbst bei der Wahl von großen Elektroden sind bereits wenige

Milliliter (maximal bis zu 10 mL) Ionischer Flüssigkeit ausreichend, um eine gute Leistung des Kondensators zu erzielen.

- Als geeignete *Gerätschaften zum Laden* kann entweder eine Gleichspannungsquelle für das Labor oder ein USB-Adapter, dessen stromführende Kabel abisoliert und mit den Elektroden verbunden wurden, genutzt werden. Letzteres ist eine sehr kostengünstige und einfache Variante mit dem Nachteil, dass die Spannung konstant bei 5 V liegt und nicht variiert werden kann. Zum effektvollen *Entladen* und damit dem Aufzeigen der Funktion des Superkondensators können entweder verschiedene LEDs, Soundchips, elektronische Gerätschaften (z.B. ein batteriebetriebenes Radio) oder Motoren (z.B. Solarmotoren) genutzt werden.

Mit dem so entwickelten Aufbau kann ein einfacher Superkondensator mit Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt nach der Darstellung in Abbildung 3 zusammengebaut werden.

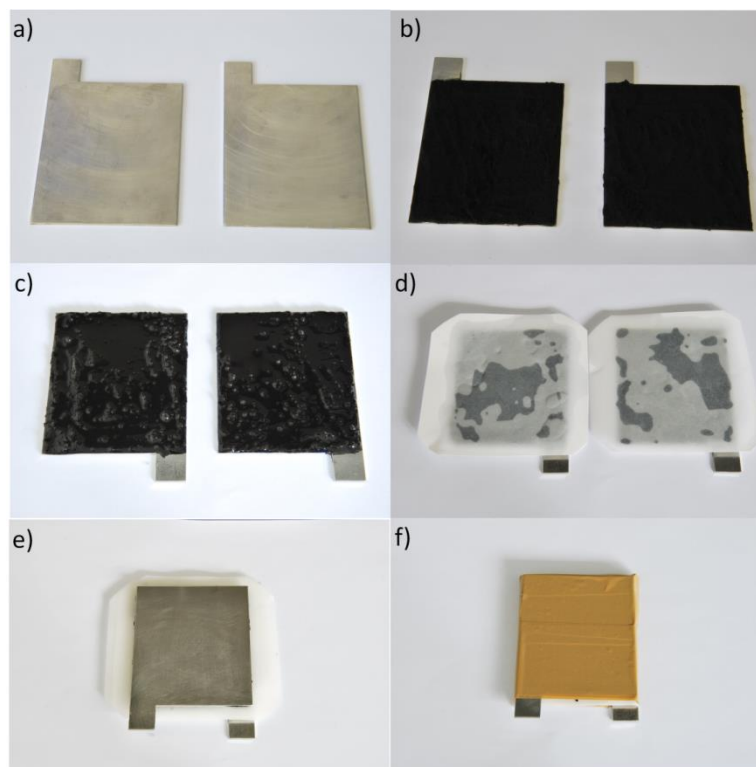


Abbildung 3: Montage eines einfachen Superkondensators mit Ionischen Flüssigkeiten als Elektrolyt für didaktische Versuche. a) Geometrie der unbehandelten Edelstahl-Elektroden; b) aufgebrachte Schicht aus Aktivkohle mit Polyvinylalkohol als Bindemittel; c) Tränken der Elektroden mit Ionischer Flüssigkeit; d) Aufbringen von Filterpapier als Separator; e) Kombination der beiden Elektroden und f) fertig montierter Superkondensator.

Der auf diese Weise montierte Superkondensator wird über zwei Stromkabel mit Krokodilklemmen mit einer Gleichspannungsquelle oder einem USB-Adapter

verbunden und mit einer konstanten, ggf. variierbaren Spannung (nicht variierbare 5 V im Falle des USB-Adapters) geladen. Der Aufladevorgang kann dabei mit einem Multimeter verfolgt und in ein Zeit-Spannungsdiagramm eingetragen werden. Nach wenigen Minuten laden stellen die Schülerinnen und Schüler dabei fest, dass die Spannung des Kondensators nur noch unwesentlich weiter zunimmt – damit ist die finale Spannung für diesen Versuch erreicht. Um die Versuche etwas anschaulicher zu gestalten, kann der fertig geladene Superkondensator nun mit einem Verbraucher entladen werden, wobei den Schülerinnen und Schülern prinzipiell viele verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung stehen. So konnten wir in unseren Versuchen erfolgreich verschiedene LEDs, einen Soundchip, ein batteriebetriebenes 3V-Radio (Batteriefach muss dabei ggf. überbrückt werden) und zwei verschiedene Elektromotoren (Solarmotoren) betreiben. Alle diese Verbraucher laufen wenigstens einige Minuten, was die gespeicherte Energiemenge im Kondensator eindrucksvoll veranschaulicht. Es sei angemerkt, dass die konkrete Dauer des Lade- und Entladevorgangs und damit der gespeicherten Energie hierbei von verschiedenen Faktoren abhängt. Dazu zählen die Größe der Elektrodenmaterialien, die Art des Filterpapierses, die Dicke der Aktivkohleschicht etc. Kleinere Superkondensatoren können schneller geladen werden, speichern aber auch weniger Energie. Der Ladevorgang und das Entladen des so gebauten Superkondensators mit verschiedenen Verbrauchern sind in Abbildung 4 gezeigt.

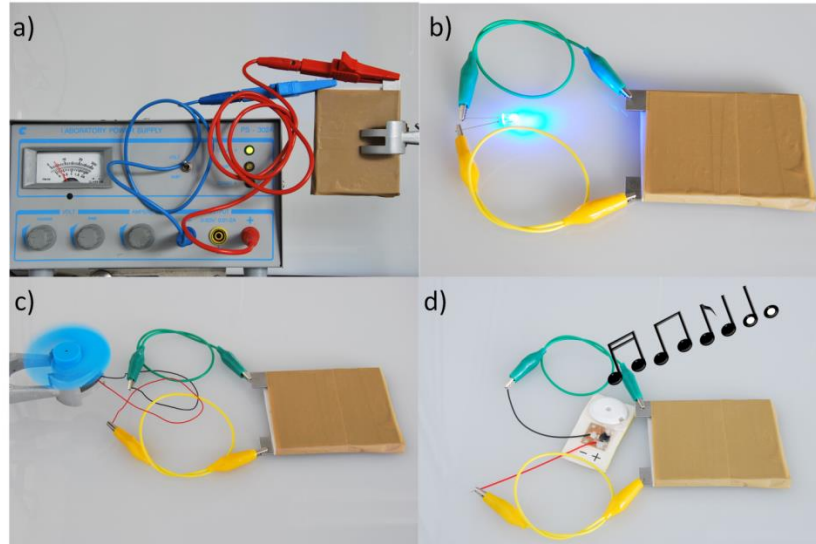


Abbildung 4: Lade- und Entladevorgänge des selbstgebauten Superkondensators. a) Laden des Superkondensators mit 4,5 V; Entladen mit b) einer blauen LED (benötigte Durchbruchspannung 2.7 V) c) einem Solarmotor und d) einem Soundchip.

Nachdem das Funktionsprinzip des Superkondensators mit Ionischen Flüssigkeiten als lösemittelfreien Elektrolyten zur Speicherung von Energie in elektrochemischen Doppelschichten aufgezeigt wurde, kann die Leistung des Kondensators noch durch Kombination mit anderen elektrochemischen Speicherprozessen gesteigert werden. Durch die Ergänzung einer Pseudokapazität, die auf chemischen Reaktionen statt

einem rein physikalischen Energiespeicherprinzip beruht, werden sogenannte Hybridkondensatoren bzw. Kondensator-Batterie-Hybride erhalten. Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.2 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.2: Redox-Fluss-Batterie

6.2.1 Grundlagen der Versuche zu Redox-Fluss-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten

Die Redox-Flussbatterie (RFB, „redox flow battery“) ist eine Akkumulator-Bauweise und speichert elektrische Energie in einem (fließenden) Elektrolyten. Zur chemischen Speicherung von Energie in der RFB werden reversible Redox-Paare genutzt, die in der Regel in zwei getrennten Kreisläufen zirkulieren. In die Kreisläufe ist dabei eine galvanische Zelle eingebaut, die mit einer Ionenaustauschmembran versehen ist. Gegenüber anderen Akkumulatortypen benötigt die RFB jedoch eine aufwändigere Konstruktion, da entsprechende Elektrolytleitungen, Tank, Umwälzpumpen sowie Steuereinrichtungen notwendig werden. Entsprechend eignen sich RFBs eher für die stationäre Energiespeicherung als für den portablen Bereich. Der Einsatz von RFBs im mobilen Bereich ist jedoch auch Gegenstand der aktueller fachwissenschaftlichen Forschung. Ein überaus vielversprechendes Einsatzgebiet von RFBs ist die Speicherung von elektrischem Strom aus erneuerbaren Energien in Zeiten, in denen diese verfügbar wird, und die Abgabe ins Stromnetz zu Zeiten der Spitzenlast^{26,27}. Entsprechend könnten Flussbatterien einen wichtigen Beitrag zur Etablierung von Technologien der erneuerbaren Energiegewinnung und der dezentralen Energieversorgung liefern. Da die verwendete Tankgröße prinzipiell unbegrenzt ist, ist die Energiemenge, die in RFBs gespeichert werden kann, nicht von der Zellgröße abhängig²⁸. Der am weitesten verbreitete Typ ist die Vanadium-RFB, welche einen wässrigen Elektrolyten mit darin gelösten Vanadiumsalzen zur Energiespeicherung nutzt. Die Verwendung der gleichen Spezies in Anolyt und Katholyt bringt dabei den Vorteil der Langzeitstabilität mit sich, da eine Diffusion der Elektrolyten durch die Membran die Leistung der Batterie nicht dauerhaft verschlechtert. Werden verschiedene Redoxpaare in Anolyt und Katholyt verwendet entsteht dagegen das Problem der Kreuzkontamination durch langsame Diffusion einer Spezies in den zweiten Elektrolyten. Die Vanadium-RFB nutzt die vier unterschiedlichen Oxidationsstufen des Vanadiums in wässriger Lösung zur elektrochemischen Energiespeicherung und liefert eine Spannung von etwa 1,4 V. Problematisch für die Sicherheit der Vanadium-RFB sind jedoch der stark saure Elektrolyt sowie die Kanzerogenität der verwendeten Vanadiumionen. Auch stellt der vergleichsweise

hohe Preis von Vanadium ein gewisses Problem für den technischen Durchbruch dar. Durch die Verwendung eines wässrigen Elektrolyten ist das elektrochemische Fenster und damit die speicherbare Energiemenge durch die Elektrolyse des Wassers begrenzt. Eine weitere Steigerung der Energiedichte und -effizienz sowie die Senkung der Kosten für Redox-Flussbatterien sind Anliegen der aktuellen Forschung in verschiedenen Fachdisziplinen. Elektrolyte die auf organischen Lösemitteln basieren, bieten sich dazu grundsätzlich an, da sie breitere elektrochemische Fenster und damit höhere Energiedichten erlauben. Diese haben dabei in der Regel die Nachteile der meist nur geringen Löslichkeit für Metallsalze, fehlenden intrinsischen Leitfähigkeit sowie Flüchtigkeit und Entflammbarkeit.

Teile der oben angesprochenen Problematiken könnten prinzipiell mit Ionischen Flüssigkeiten gelöst werden.^{29,30} Da diese einen vernachlässigen Dampfdruck haben ist eine Exposition über die Gasphase ausgeschlossen und es bestehen keine Sicherheitsprobleme durch die Entflammbarkeit der Elektrolyte, wie dies bei molekularen organischen Lösemitteln der Fall ist. Auch vermögen ILs durch ihr einzigartiges Löseverhalten zahlreiche der potentiellen redoxaktiven Spezies sowohl anorganischer als auch organischer Natur zu lösen. Durch die breiten elektrochemischen Fenster sind sie auch für den Bau von RFBs mit hoher Energiedichte geeignet. Durch ihre intrinsische Leitfähigkeit sind darüber hinaus keine weiteren Zusätze notwendig um eine ausreichende Elektrolyt-Leitfähigkeit zu erzielen. Aus praktischen Gründen ist die RFB jedoch auf die Verwendung von RTILs limitiert, sofern keine zusätzlichen Lösemittel verwendet werden sollen. Problematisch für den Einsatz von ILs in Flussbatterien ist jedoch ihre deutlich höhere Viskosität und ihr merklich höherer Preis sowie die aktuell fehlenden Untersuchungen zum Verhalten von vielen redoxaktiven Spezies und deren elektrochemischer Reversibilität in ILs.

6.2.2 Schwierigkeiten bei der Umsetzung in Schülerversuche

Das Arbeitspaket T 1.2 „Redox-Fluss-Batterie“ wurde in Zusammenarbeit mit M. Sc. Kevin Belener bearbeitet. Auch wenn einige Erfolge erzielt werden konnten, erwies sich dieses Arbeitspaket jedoch auch nach intensiver Bearbeitung als generell ungeeignet für Schüler- und Demonstrationsversuche. Bedingt ist dies durch eine Vielzahl von Faktoren, welche die praktische Durchführung mit den Möglichkeiten von Schulen oder Schülerlaboren sehr erschweren. So sind zum Beispiel für den Einsatz in Flussbatterien nur vergleichsweise niedrig viskose Lösungen geeignet, was die Auswahl an Ionische Flüssigkeiten auf einige wenige, kostspielige, häufig fluorhaltige Vertreter (in der Praxis sind fast nur Vertreter der Imidazolium-Kationen, wie [EMIM][BF₄], [EMIM][OTf] oder [EMIM][NTf₂] nutzbar, da sie niedrige Viskosität mit einen weiten elektrochemischen Fenster kombinieren) reduziert, die dazu noch im Maßstab von 50-100 mL benötigt werden, wodurch allein für das Lösemittel bereits Kosten im Maßstab von mehreren hunderten Euro entstehen würden. Darüber hinaus war die Löslichkeit und Reversibilität von praktikablen

Metallkomplexen, die in mindestens drei redoxaktiven Spezies vorliegen, in den untersuchten Ionischen Flüssigkeiten meist sehr gering, wodurch die konstruierte Zelle nur sehr schwach ausgeprägte Ergebnisse zeigte. Untersucht wurden das Polaritätsspektrum an Ionischen Flüssigkeiten vom relativ polaren [EMIM][DCA], über die moderat-polaren Vertreter [EMIM][BF₄], [EMIM][OTf] und [EMIM][NTf₂] bis hin zum Trihexyltetradecylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imid [P₆₆₆₁₄][NTf₂], das ein Vertreter der relativ unpolaren Ionischen Flüssigkeiten ist. Darüber hinaus ist die Fachliteratur über geeignete, stabile Metallkomplexe zur Zeit noch sehr beschränkt, und kommerziell sind nur einige mehr oder weniger gut geeignete und kostspielige Schwermetallkomplexe, wie Vanadium-acetylacetonat oder Ruthenium-acetylacetonat, verfügbar. Teilweise sind diese metallhaltigen redoxaktiven Spezies, ebenso wie viele Vertreter der redoxaktiven organischen Moleküle (beispielsweise die quartären 4,4'-Bipyridinium-Salze, wie Viologen-Chlorid) als kanzerogen und/oder giftig sowie umweltgefährdend klassifiziert und daher von vornherein für Schülerversuche ungeeignet. Weitere Probleme ergaben sich aus der Konstruktion der Redox-Fluss-Batterie, da für diese keine fertigen Teile kommerziell erwerblich sind und entsprechen konstruiert werden müssen. In unserem Falle wurde die eigentliche Zelle von einem Ingenieur konstruiert und von einer Fachwerkstatt angefertigt, was für eine Schule oder Schülerlabor kaum umsetzbar ist. Neben den Problemen der Zellkonstruktion ergibt sich auch das Problem der Kosten für Zellen, da die verwendeten Schläuche aufgrund der Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten einen vergleichsweise großen Querschnitt aufweisen müssen, damit der Elektrolyt überhaupt gepumpt werden kann. Die Kosten für lösemittelresistente Schläuche mit entsprechendem Innendurchmesser und Resistenz gegen die Belastung durch die zu verwendete Pumpe sind ebenfalls sehr hoch. Darüber hinaus müssen noch die Anschaffungskosten für die Umwälzpumpen, Kohlenstofffilme und Membranen mit berücksichtigt werden, was die finanziellen Möglichkeiten der allermeisten Schulen und Schülerlabore für einen einzigen Versuch wohl deutlich übersteigen wird. Auch wenn es einige interessante didaktische Ansätze zur Realisierung von Schülerversuchen mit RFBs gibt³¹, arbeiten diese jedoch mit wässrigen Lösungen und sind entsprechend durch das elektrochemische Fenster des Wassers limitiert. Ein einfacher Transfer in Ionische Flüssigkeiten ist daher wenig sinnvoll, da dies lediglich die Performance der Batterie (durch die erhöhte Viskosität) verschlechtern und die Kosten für den Zellenbau deutlich erhöhen würde.

6.3 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.3: Dual-Carbon-Li-Ionen-Batterie

6.3.1 Grundlagen der Versuche zu Li-Ionen-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten

Lithium-Ionen-Batterien (LIB) zählen zu den aktuell leistungsstärksten wiederaufladbaren Batterien und werden derzeit in den Fachwissenschaften und der Industrie intensiv erforscht, da sie einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigen Entwicklung, Energieversorgung und zur Energiewende leisten könnten^{32,33}. Vor allem der Einsatz in elektrischen Fahrzeugen ist hierbei von zentraler Bedeutung, um die Reichweite von diesen zu steigern, Kohlendioxid-Emissionen zu verringern und einen Beitrag zur Energiewende von fossilen Energieträgern hin zu erneuerbaren Energiequellen zu leisten. Üblicherweise kommen in Lithium-Ionen-Batterien derzeit brennbare, flüchtige organische Lösemittel wie Propylencarbonat, Dimethylcarbonat oder Diethylcarbonat zum Einsatz, die vor allem bei hohen Temperaturen, bei Beschädigung oder einem Kurzschluss ein hohes Sicherheitsrisiko darstellen können. Auch das derzeit am häufigsten in LIB verwendete Lithiumsalz Lithiumhexafluorophosphat LiPF_6 stellt ein großes Problem dar, da es instabil gegenüber Wasser ist und bei erhöhten Temperaturen mit den organischen Lösemitteln reagiert. In der Vergangenheit kam es daher immer wieder zu Unfällen und Störfällen, die aus der Verwendung von Lithium-Ionen-Akkumulatoren resultierten, die teils gravierende Folgen hatten.³⁴ Daher sind mittlerweile auf kommerziellen Lithium-Akkumulatoren auch entsprechende Sicherheitshinweise angebracht, die auf diese Gefahren hinweisen. Die Suche nach alternativen Elektrolyten mit erhöhter Sicherheit und die Leistungssteigerung für diesen technisch und wirtschaftlich sehr bedeutenden Batterietyp sind daher zentrale Forschungsthemen in Wissenschaft und Industrie.

Für den Einsatz in elektrochemischen Speichern, wie auch in wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien bieten Ionische Flüssigkeiten nahezu ideale Eigenschaften und gelten entsprechend als sehr aussichtsreiche Kandidaten für zukünftige Batterieelektrolyte^{35,36}. Zu den vorteilhaften Eigenschaften zählen die elektrische Leitfähigkeit und die meist sehr breiten elektrochemischen Fenster, sodass auch die für die Interkalationsreaktionen benötigten hohen Spannungen erreicht werden können, sowie ein einstellbares Lösungsverhalten zur Anpassung auf verschiedene Metallsalze. Auch sind die in Batterien verwendeten Ionischen Flüssigkeiten üblicherweise mit den gängigen Elektrodenmaterialien kompatibel³⁷. Für den Einsatz in Lithium-Ionen-Batterien sind darüber hinaus der quasi nicht vorhandene Dampfdruck sowie ausgeprägte thermische Stabilität überaus gefragt³⁸. Ionische Flüssigkeiten ermöglichen Elektrolyte mit hohen Konzentrationen an Lithiumionen, die nicht brennbar und auch häufig wasserabweisend sind, was den Anwendungsbereich und Sicherheit der LIB merklich erhöht³⁹. Vor allem im Störfall bieten Lithium-Ionen-Batterien mit Ionischen Flüssigkeiten ein erhöhtes Maß an Sicherheit, da sie ein Zünden, Brennen oder eine Explosionen der

elektrochemischen Speichersysteme verhindern können. Selbst in Kombination mit organischen Elektrolyten konnte eine erhöhte Sicherheit durch unterdrückte Entflammbarkeit bei Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten gezeigt werden⁴⁰. Ein negativer Einfluss auf die Charakteristika der Batterien geht jedoch von der vergleichsweise hohen Viskosität der ILs aus, welche die Ionendiffusion durch den Elektrolyten und damit die Lade/Entladegeschwindigkeit herabsetzt.

6.3.2 Praktische Umsetzung der Dual-Carbon-Lithium-Ionen-Batterie mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche

Aufbauend auf der zu Grunde liegenden Veröffentlichung von Dr. Martin Hasselmann und Prof. Dr. Marco Oetken⁴¹ zu Schülerversuchen mit Dual-Carbon-Li-Ionen-Batterien wurde innerhalb dieses Projektes evaluiert, inwiefern Ionische Flüssigkeiten⁴² als alternative, nachhaltigere und sichere Lösemittel in Lithium-Ionen-Akkumulatoren mit Graphit-Interkalationselektroden genutzt werden können^{43,44}. Der beispielhafte Aufbau der LIB mit einfachen Graphit-Interkalationselektroden und die Interkalation der Ionen in die Elektroden beim Ladevorgang, unter Verwendung von Lithium-Perchlorat LiClO_4 als Leitsalz, sind in Abbildung 5 gezeigt. Für den konkreten Schülerversuch untersucht wurden verschiedene kommerziell verfügbare Ionische Flüssigkeiten mit weitem elektrochemischen Fenster auf deren Lösungsvermögen für Lithiumsalze und Interkalationsfähigkeit für den Einsatz in einer Dual-Carbon-LIB.

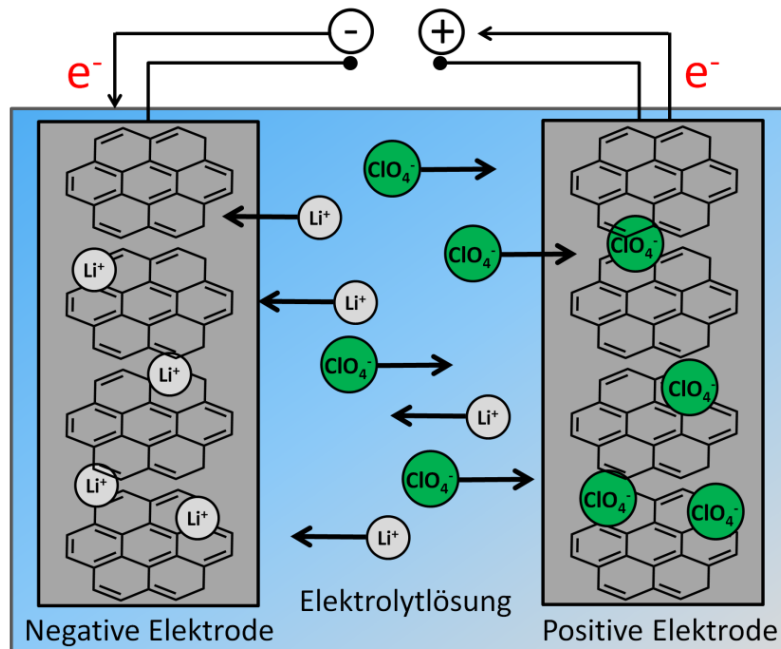
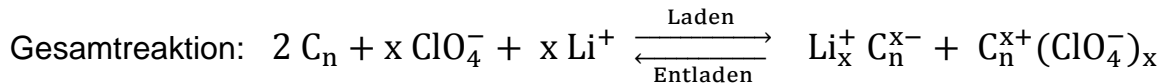
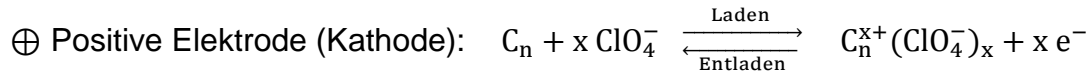
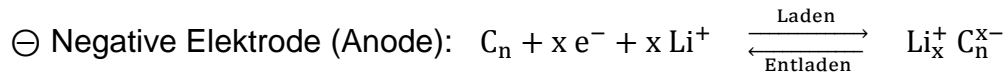


Abbildung 5: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie mit zwei Graphit-Interkalationselektroden.

Der Interkalations-Mechanismus der Lithium- und Perchlorationen folgt dabei den nachstehenden Redox-Gleichungen:



Als einfache, niedrigviskose ILs mit ausreichend großen elektrochemischen Spannungsfenstern, die bei Raumtemperatur flüssig sind, wurden für diese Schüler- und Demonstrationsversuche die beiden ILs [EMIM][OTf] und [EMIM][NTf₂] ausgewählt. Diese zeigen vergleichsweise hohe Leitfähigkeiten und Löslichkeiten für Lithiumsalze sowie hohe Zersetzungstemperaturen. Ihre Strukturformeln sind in Abbildung 6 gezeigt.

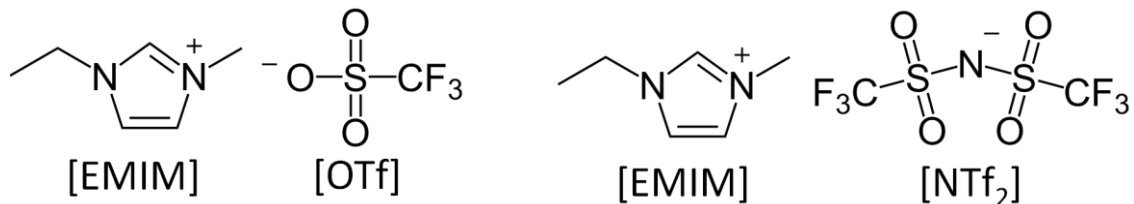


Abbildung 6: Strukturformeln der für Versuche mit LIB verwendeten ILs.

Mit kommerziell erhältlichen Bleistiftminen mit großem Durchmesser konnte ein einfaches und günstiges Elektrodenmaterial für die Schülerversuche gefunden werden. Als weitere Gerätschaften werden nur Kabel, eine Spannungsquelle, ein Multimeter sowie verschiedene Verbraucher benötigt. Die Verbraucher werden dabei nach dem Ladevorgang angeschlossen und zeigen die Funktion der Batterie an. Der Versuchsaufbau mit Schnappdeckelglas und Bleistiftminen ist darüber hinaus sehr einfach zu realisieren und benötigt nur vergleichsweise geringe Mengen der eher kostspieligen Ionischen Flüssigkeiten. Abbildung 7 zeigt den konkret entwickelten Versuchsaufbau für die Schüler- und Demonstrationsversuche zur LIB mit ILs.

- Abschlussbericht -

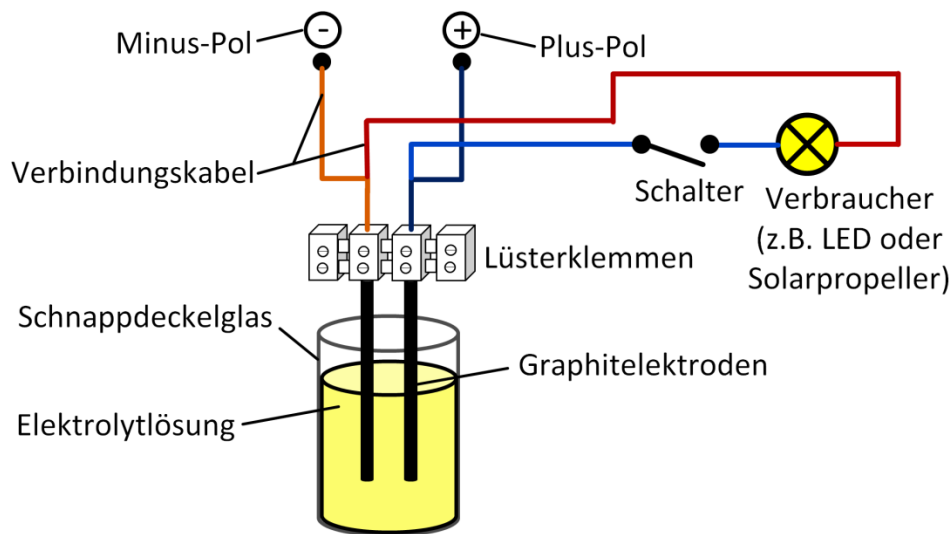


Abbildung 7: Aufbau der Schüler- und Demonstrationsversuche zu Lithium-Ionenbatterien mit Ionischen Flüssigkeiten und zwei Graphit-Interkalationselektroden.

Die Schülerinnen und Schüler sollten in diesem Versuch selbst die Grundlage der Technologie und Problematik der Lithium-Ionen-Batterien kennen lernen und evaluieren, inwieweit Ionische Flüssigkeiten eine praktikable Alternative zu organischen Elektrolyten darstellen. Ferner sollte aufgezeigt werden, wie ILs zu einer Verbesserung und sichereren Handhabung von LIBs und damit einer nachhaltigen Entwicklung, vor allem auf dem Gebiet der Elektromobilität, beitragen können. In den konkret erarbeiteten Versuchen wurden verschiedene Kombinationen aus Lithium-Salzen in Ionischen Flüssigkeiten vorgestellt und aufgezeigt, wie sich diese auf die Leistung einer Batterie auswirken und wieso gerade diese Systeme für den Einsatz in Batterien interessant sind. Desweiteren konnte mit Versuchen zum Verdampfungsverhalten bzw. der thermischen Stabilität (im direkten Vergleich zu den organischen Elektrolyten) gezeigt werden, wie die Sicherheit von Lithium-Ionen Batterien durch die nicht verdampfenden und nicht brennbaren Ionischen Flüssigkeiten merklich verbessert werden kann. Werden hydrophobe Ionische Flüssigkeiten als Lösemittel der Lithiumsalze in einer Batterie eingesetzt, ist darüber hinaus eine einfache und energiearme Rückgewinnung bzw. Abtrennung der Ionischen Flüssigkeit vom eingesetzten Lithium-Salz durch simple Extraktion mit Wasser möglich. Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V., ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.4 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 1.4: Organische Photozelle nach Grätzel

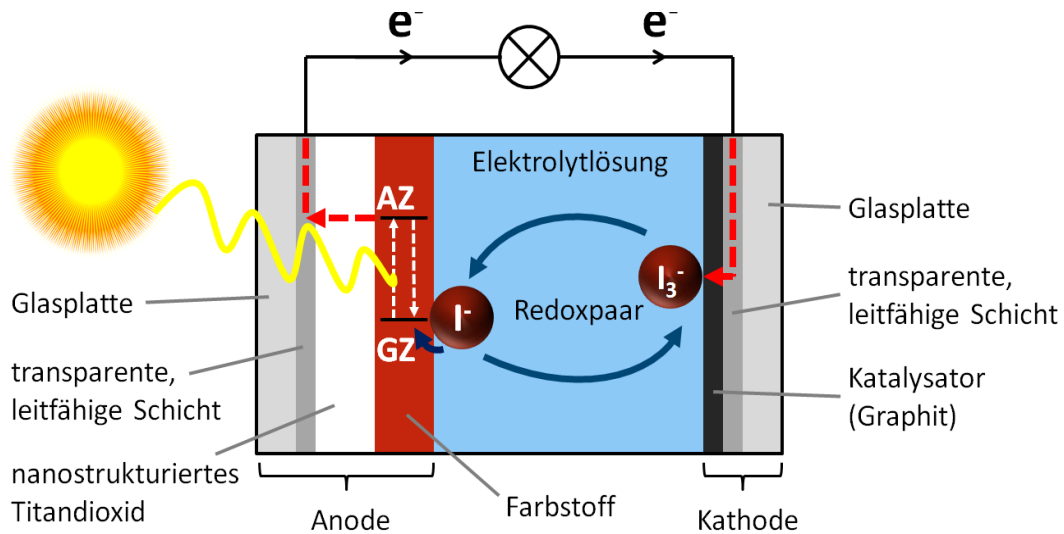
6.4.1 Grundlagen der Versuche zu Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten

Farbstoff-Solarzellen, auch Grätzel-Zellen oder Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen (dye-sensitized solar cell, DSSC) genannt, nutzen eine mit Farbstoffen sensibilisierte Halbleiterschicht für die Gewinnung von elektrischem Strom aus Sonnenlicht⁴⁵. Sie greifen entsprechend auf nachhaltige Quellen zur Energiegewinnung zurück, wodurch sie intrinsisch eine ökologischere Alternative zu fossilen Brennstoffen und Kernenergie darstellen und einen Beitrag zur Energiewende leisten können. Auch wenn sie derzeit, aufgrund ihres Entwicklungsstandes, erst einige Nischenanwendungen gefunden haben, zeichnen sich jedoch einige grundlegende Vorteile, gegenüber den weit verbreiteten anorganischen Halbleiter-Solarzellen ab^{46,47}. Zu den Vorteilen zählen zum Beispiel:

- Geringere Herstellungskosten, vor allem im Vergleich zu Silizium-basierten Solarzellen und ökologische Vorteile durch deutlich energieärmere Herstellung
- Hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen
- Höhere Stromausbeuten (abhängig von den Bedingungen)
- Flexible Konstruktionsweisen (Verformbarkeit) möglich bei Einsatz von leitfähigen Polymeren auf Kathoden- und Anodenseite
- In weitem Bereich und relativ einfach modifizierbar
- Merkliche Stromerzeugung auch bei geringer Lichtstärke bzw. diffusem Licht ermöglicht Nutzung im Innenbereich
- Gestalterische und künstliche Freiheiten durch verschiedene Farben und anpassbares Design

Der allgemeine schematische Aufbau der DSSC ist in Abbildung 8 gezeigt.

- Abschlussbericht -



GZ: energetischer Grundzustand des Farbstoffes

AZ: angeregter (photooxidierter) Zustand des Farbstoffes

Abbildung 8: Allgemeiner Aufbau der DSSC mit ablaufenden Reaktionen des Redoxpaares Iodid/ Triiodid I⁻/I₃⁻.

Die organische Farbstoff-Solarzelle besteht aus zwei Glasplatten, die mit einer elektrisch-leitenden, transparenten Schicht überzogen sind und die beiden Elektroden bilden. Auf der Anodenseite wird eine dünne Schicht eines nanostrukturierten Halbleiters aufgebracht. In der Praxis kommt dabei sehr häufig Titandioxid mit einer Teilchengröße im Bereich von 20 nm zum Einsatz. Dieses ist vergleichsweise kostengünstig und absorbiert UV-Strahlung (schützt den aufgetragenen Farbstoff), ist aber transparent für Licht im sichtbaren Bereich. Auf die dünne Schicht des Halbleiters wird ein Farbstoff aufgebracht, welcher einen möglichst großen Teil des einfallenden Strahlungsspektrums nutzen kann. Die Kathodenseite wird dagegen mit einem elektrisch leitfähigen Katalysator beschichtet, der die redoxaktive Spezies möglichst effektiv bilden kann. Hier kommt aus ökonomischen Gründen meist Graphit zum Einsatz. Zwischen der Anoden- und Kathodenseite befindet sich eine dünne Schicht einer Elektrolytlösung, welche den Ladungsaustausch und Elektronentransport der redoxaktiven Spezies ermöglicht. In der Praxis wird in überwiegender Mehrheit das Iodid-Triiodid-Paar (I⁻/I₃⁻) eingesetzt. Bei eingehender Strahlung wird das Farbstoffmolekül bzw. Sensibilisator S in einem 2-Photonen-Prozess durch Absorption aus dem Grundzustand (S) in einen angeregten Zustand (S^{*}) angehoben (1). Aus diesem kann eine Relaxation in den Grundzustand durch Übertragung von Elektronen (Oxidation des Farbstoffes) in das Leitungsband des Titandioxids erfolgen (2). An der Kathodenseite werden dem Elektrolyten Elektronen zugeführt, mit denen das Triiodid zum Iodid reduziert wird (3). Das Triiodid ist wiederum in der Lage den Farbstoff zu reduzieren, wobei dieses selbst zum Iodid oxidiert wird (4). Auf diese Weise entsteht ein geschlossener Strom-

kreislauf, der zum Antreiben von Verbrauchern genutzt werden kann. Das Funktionsprinzip der DSSC ist in Abbildung 9 gezeigt.

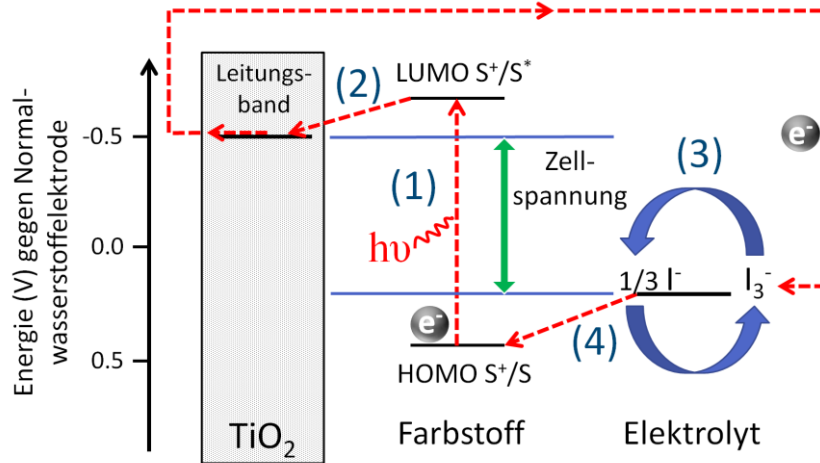


Abbildung 9: Funktionsprinzip der sensibilisierten Farbstoffsolarzelle.

Die Reaktionen, die beim Betrieb der DSSC ablaufen sind dabei die folgenden, oben bereits erwähnten.

- (1) Photoanregung des Sensibilisators: $S(TiO_2) + hv \rightarrow S^*(TiO_2)$
- (2) Photooxidation des Sensibilisators: $S^*(TiO_2) \rightarrow S^+(TiO_2) + e^-$ (Leitungsband)
- (3) Reduktion des Triiodides (Kathode): $I_3^- + 2 e^- \rightarrow 3 I^-$
- (4) Reduktion des Sensibilisators (Anode): $3 I^- + 2 S^+(TiO_2) \rightarrow I_3^- + S(TiO_2)$

Die Grätzel-Zelle kann als eine technische Version des Photosynthese-Prozesses angesehen werden, da sie wie der pflanzliche Farbstoff Chlorophyll einfallendes Sonnenlicht zur Energieerzeugung nutzt. Sie eignet sich aufgrund der nachfolgenden Punkte besonders für Schüler- und Demonstrationsversuche mit dem Schwerpunkt auf Nachhaltigkeit, da sie viele verschiedene Aspekte einer umweltfreundlichen Technik umfasst:

- Nutzung von regenerativen Energiequelle (Sonnenlicht)
- Aufzeigen des natürlichen Vorbildes (Photosynthese)
- Weniger energieintensive Technologie im Vergleich zur anorganischen Photovoltaik (geringere Umweltbelastung bei der Herstellung)
- Auch mit Farbstoffen aus natürlichen Quellen möglich
- Zum Teil höhere Wirkungsgrade als etablierte Photovoltaiktechniken
- Mehrfache Nutzung bereits versiegelter Flächen (Fassaden, Innenbereich, etc.)

Probleme der farbstoff-sensibilisierten Solarzelle bestehen derzeit vor allem in der Langzeitstabilität der verwendeten Farbstoffe sowie der Versiegelung Zellen. Bei letzterem Aspekt stellen die verwendeten organischen Lösemittel häufig ein Problem dar, da sie durch den Polymerkleber diffundieren oder diesen auflösen bzw. aufweichen können. Auch durch Mikrorisse, die häufig durch thermische Belastungen im Betrieb entstehen, können die molekularen Lösemittel entweichen⁴⁸. Durch das entweichende Lösemittel verlieren die Farbstoff-Solarzellen schnell an Leistung. Der Leistungsabfall der DSSCs reicht bis zum Totalausfall der Zellen im Falle des Austrocknens. Auch stellt der bei einem hohen Grad an Sonneneinstrahlung merklich erhöhte Dampfdruck und damit beschleunigte Verdampfung der organischen Lösemittel entsprechend ein Problem dar. Hier wird der Einsatz Ionischer Flüssigkeiten als alternative Elektrolyte für langzeitstabile DSSCs in der Fachwissenschaft intensiv diskutiert, da diese aufgrund ihres ionischen Aufbaus nur einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck auch bei höheren Temperaturen und eine sehr gute thermische Stabilität aufweisen^{49,50}. Ferner gelten die häufig verwendeten Nitril-substituierten Lösemittel der Elektrolyte zum Teil als toxisch und sind darüber hinaus entflammbar. Daneben sind die intrinsische elektrische Leitfähigkeit, das einstellbare Löseverhalten für zahlreiche redoxaktive Spezies sowie die Kompatibilität mit den für den Bau von DSSCs gängiger Weise verwendeten Materialien ideal für ihren Einsatz in Farbstoffsolarzellen. Ein großer Nachteil gegenüber wässrigen oder organischen Elektrolyten liegt in der hohen Viskosität der Ionischen Flüssigkeiten, welche die Diffusion der redoxaktiven Spezies durch die Zelle verlangsamt⁵¹. Mit der Temperatur nimmt die Viskosität der ILs jedoch exponentiell ab, sodass dieser Nachteil bei dem Betrieb der DSSCs unter Sonneneinstrahlung etwas kompensiert wird.

6.4.2 Praktische Umsetzung der Versuche zu farbstoffsensibilisierten Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten

Im Zuge dieses Projektes wurden verschiedene Ionische Flüssigkeiten für den Einsatz in einem Schülerversuch evaluiert, wobei als relativ einfacher und robuster Elektrolyt eine Lösung von Iod (etwa 0,5-1 Gew.% Iod in der IL zeigte dies besten Ergebnisse) in 1-Propyl-3-methylimidazolium iodid ([PrMIM][I]) ausgemacht werden konnte. Diese kann relativ preisgünstig von vielen kommerziellen Anbietern bezogen oder einfach selbst synthetisiert werden. Die Synthese aus 1-Methylimidazol und 1-Iodpropan durch nukleophile Substitution ist in Abbildung 10 gezeigt.

- Abschlussbericht -

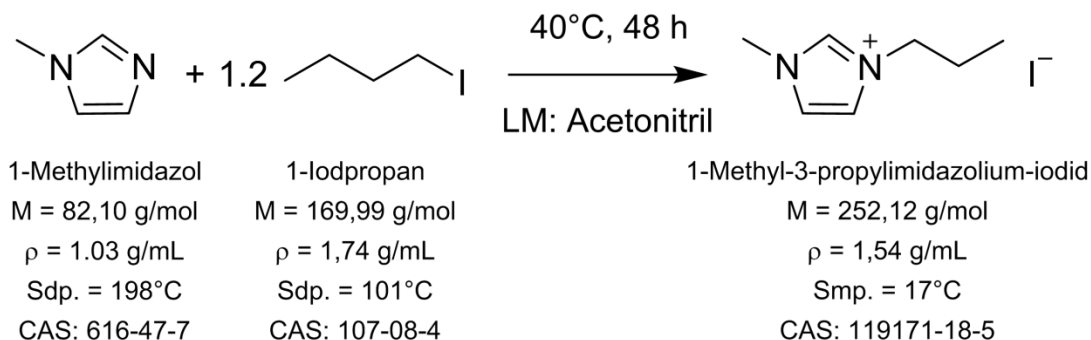


Abbildung 10: Synthese der für die Schülerversuche verwendeten Ionischen Flüssigkeit 1-Methyl-3-proylimidazolium-iodid.

Auf die Eignung als Sensibilisatoren in Grätzel-Zellen wurden unterschiedliche Farbstoffklassen aus verschiedenen natürlichen Quellen untersucht. Diese umfassten Chlorophylle, die beispielsweise aus Spinat oder Blättern extrahiert werden können, Carotine, z.B. aus Karotten oder Karottensaft, sowie Anthrachinone, die unter anderem aus Brombeer- oder Rote Beete-Saft sowie Hibiskusblütentee gewonnen werden können. Die mit Abstand besten Ergebnisse wurden jedoch mit Anthrachinonen erzielt, da diese mit dem verwendeten Halbleiter Titandioxid eine kovalente Bindung eingehen und so eine gute Leistung der Zelle ermöglichen. Alle Teile der Farbstoff-Solarzelle (Elektrolytlösung, Titandioxid in Pastenform, elektrisch leitfähige Glasplatten, sowohl in unbeschichteter Form als auch solche, die mit TiO₂-vorbeschichtet sind) sind kommerziell erhältlich, was die Versuche in einem Schülerlabor deutlich erleichtert und einen gewissen Spielraum für die Versuchsplanung freilässt. Als einer der ersten Schritte wurde ein effektives Verfahren für die Beschichtung der Anodenplatte mit nanostrukturiertem Titandioxid entwickelt, wobei sich gezeigt hat, dass die besten Ergebnisse mit „Degussa Aeroxide P25“ (durchschnittliche Partikelgröße 21 nm) zu erzielen sind; es handelt sich dabei um Titandioxid in der Anatas-Modifikation (Die Anatas-Modifikation ist photokatalytisch viel aktiver als Rutil-Struktur). Die Herstellung der Titandioxid-Beschichtung auf Glasplatten mit elektrisch-leitfähigen Beschichtungen ist in Abbildung 11 gezeigt.

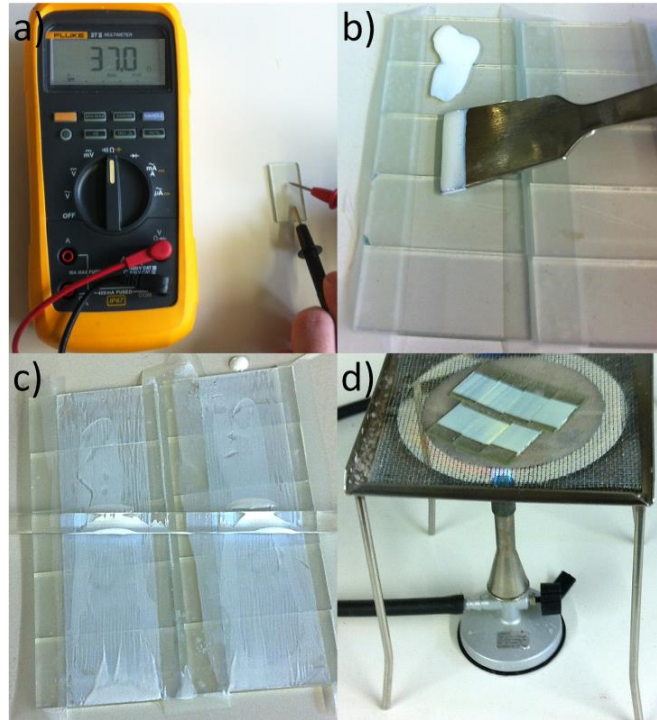


Abbildung 11: Beschichtung der elektrisch-leitfähigen Glasplatten mit nanostrukturiertem Titandioxid. a) Identifizierung der elektrisch-leitfähigen Schicht; b) Aufbringen der selbst angemischten Titandioxid-Paste; c) Gleichmäßiges Verteilen der Titandioxid-Paste; d) Brennen der beschichteten Platten.

Titandioxid aus anderen Quellen, wie z.B. Wandfarbe ist in der Regel beschichtet und hat einen größeren mittleren Teilchendurchmesser, was dieses entsprechend für die Schülerversuche unbrauchbar macht. Das entwickelte Verfahren zur Herstellung der DSSCs mit ILs kommt ohne größere apparative Ausstattung, wie beispielsweise Spincoater, aus und kann dadurch sehr einfach von den Schülerinnen und Schülern selbst durchgeführt werden. Die selbst beschichteten Platten wiesen vergleichbare Ergebnisse zu den kommerziell erhältlichen, vorbeschichteten, sowie den mit kommerzieller TiO_2 -Paste beschichteten Glasplatten auf. Um eine bessere Vergleichbarkeit der Farbstoff-Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten zu denen mit anderen Elektrolyten zu ermöglichen, wurden alle Zellen jeweils mit drei verschiedenen Elektrolyten (wässriger Elektrolyt, kommerzieller organischer Elektrolyt, Elektrolyt auf Basis von Ionischer Flüssigkeit) konstruiert. Die Montage der Farbstoffsolarzellen mit einer Ionischer Flüssigkeit als Elektrolyt ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

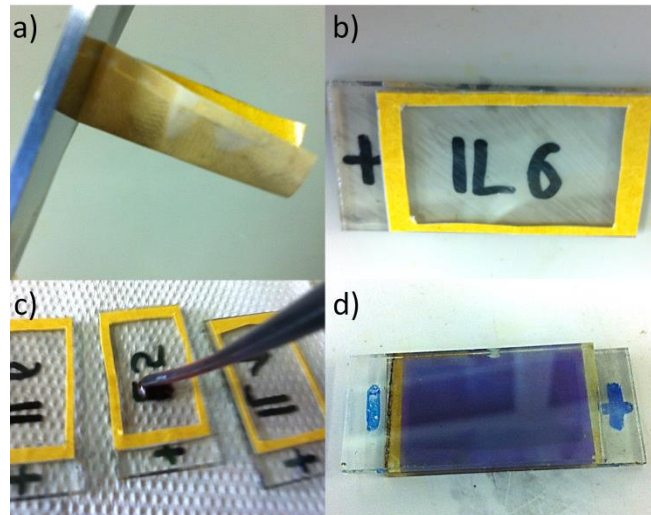


Abbildung 12: Bau der Farbstoffsolarzellen mit Elektrolyten auf Basis einer Ionischen Flüssigkeit. a) Zurechtschneiden von Doppelseitigem Klebeband auf die Größe der Glasplatten; b) mit Graphit beschichtete Kathodenseite der DSSC; c) Aufbringen der Elektrolytlösung; d) Fertig montierte Farbstoffsolarzelle mit Blick auf die Anodenseite; die Farbe resultiert von dem auf der Titandioxid-Schicht aufgetragenen Farbstoff-Sensibilisator aus Anthrachinonen (gewonnen aus Hibiskusblütentee).

Da die selbst hergestellten Zellen immer eine gewisse Streuung der erreichten Spannungen, die von vielen verschiedenen Parametern abhängt, vorweisen, wurden die Messungen mit jeweils 3-10 unabhängigen Zellen durchgeführt. Zu den von Experiment zu Experiment immer variierenden Parametern zählen z.B. die Elektrodenfläche, Güte der Titandioxid-Schicht, Elektrolytvolumen oder Farbstoffadsorption. Mit dem so entwickelten Verfahren für die Herstellung von Organischen Photozellen konnten reproduzierbare Spannungen im Bereich von 20-500 mV, abhängig von der Bestrahlung, Farbstoff, Größe der Elektrode etc. erzielt werden. Als geeignete Bestrahlungsquellen konnten Glühbirnen oder Overhead-Projektoren ausgemacht werden. Mit einer Reihenschaltung konnten auch Spannungen im Volt-Bereich gemessen werden, was zum Betreiben eines einfachen Verbrauchers, wie beispielsweise eines Soundchips ausreichend war. Eine Reihenschaltung von DSSCs mit Ionischen Flüssigkeiten mit der erzielten Spannung bei Bestrahlung durch einen Overhead-Projektor ist in Abbildung 13 gezeigt.

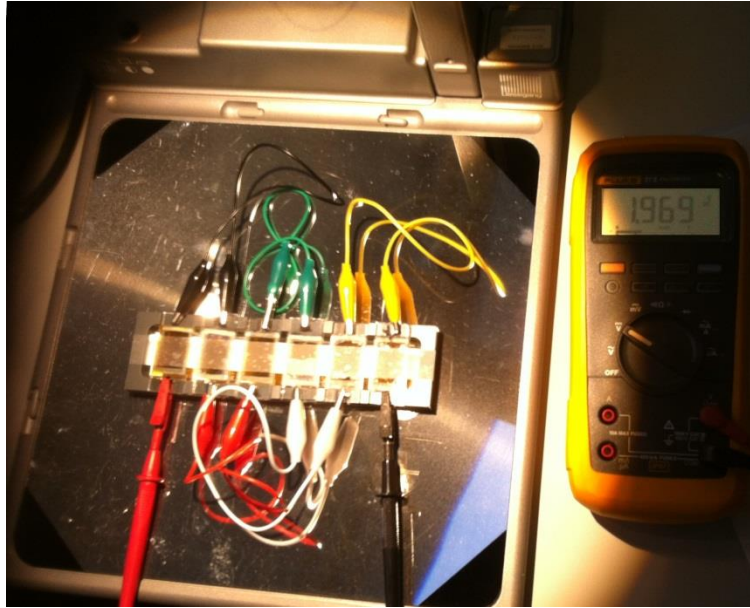


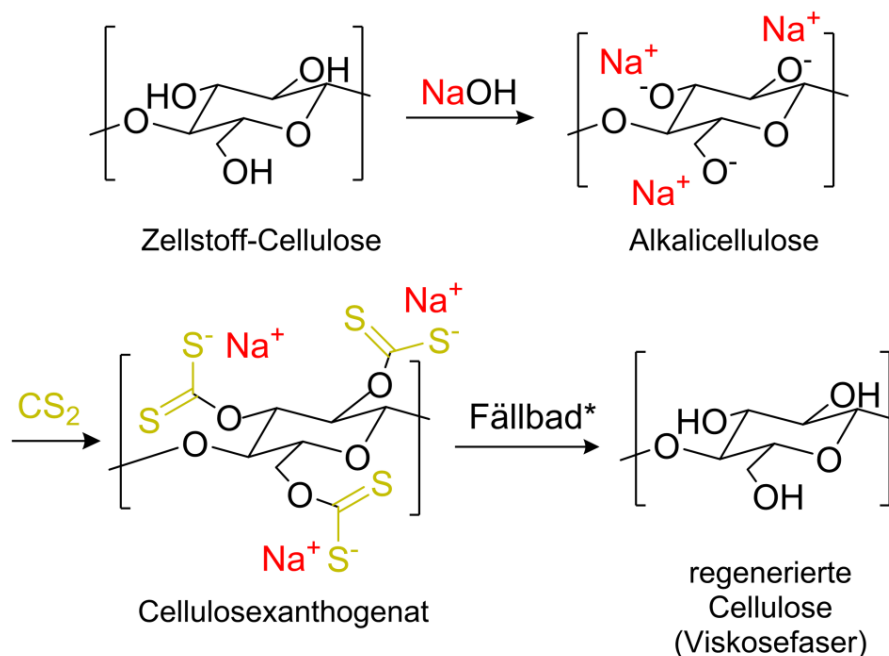
Abbildung 13: Reihenschaltung von Farbstoff-Solarzellen mit Ionischen Flüssigkeiten und erzielte Spannung bei Bestrahlung mit einem Overhead-Projektor.

Der herausragende Vorteil von Ionischen Flüssigkeiten in DSSCs ist, wie bereits erwähnt, die erzielte Langzeitstabilität durch den vernachlässigbaren Dampfdruck und Kompatibilität mit der Polymerversiegelung. Daher wurden einige der hergestellten Zellen mit den drei unterschiedlichen Elektrolyten aufbewahrt und im Abstand von mehreren Wochen erneut auf die Funktion getestet. Die DSSCs mit dem wässrigem Elektrolyten verloren dabei durch Verdampfen des Lösemittels stetig an Leistung und waren bereits nach wenigen Wochen eingetrocknet, was zum vollständigen Funktionsverlust der Solarzellen führte. Bei den Zellen mit organischen Elektrolyten hatten sich die Versiegelungen abgelöst, sodass diese ebenfalls nicht mehr funktionstüchtig waren. Lediglich die Zellen mit Ionischer Flüssigkeit waren noch voll funktionstüchtig, was die Langzeitstabilität bei Verwendung der ILs aufzeigte. Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.5 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.1: Auflösen von Cellulose in Ionischer Flüssigkeit und Spinnen von Fäden

6.5.1 Grundlagen der Versuche zur Verspinnen von Cellulose gelöst in Ionischen Flüssigkeiten

Cellulose ist das massenmäßig am häufigsten vorkommende biologische Makromolekül und in den Alltag sowie viele technologische Anwendungen integriert⁵². So wird Cellulose beispielsweise in Form von Textilfasern zu Kleidung verarbeitet oder findet Anwendung als lebensmittelechtes und biologisch abbaubares Polymer (Cellulosehydrat bzw. Zellglas; früherer Handelsname Cellophan). Cellulose zeigt als Polymer prinzipiell viele hervorragende Eigenschaften, die eine weitere Nutzung sehr erstrebenswert machen. So verfügen Materialien aus Cellulose oft über sehr gute mechanische und optische Eigenschaften und sind darüber hinaus auch biologisch unbedenklich. Desweiteren kann Cellulose auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Chemikalien, beispielsweise Ethanol, aus nachwachsenden Rohstoffquellen genutzt werden. Aktuell wird Cellulose fast ausschließlich über das Viskoseverfahren verarbeitet⁵³. Bei diesem Verfahren muss die in Wasser unlösliche Cellulose mit Natronlauge und Kohlenstoffdisulfid in die Xanthogenat-Form überführt werden. Die Xanthogenat-Form der Cellulose ist in Wasser löslich, wodurch die derivatisierte Cellulose durch das Fällen in Schwefelsäurebädern wieder in ihre ursprüngliche Form überführt wird. Das Viskoseverfahren ist schematisch in Abbildung 14 skizziert.



* bestehen aus H_2SO_4 (aq) mit Zusätzen wie Na_2SO_4 (aq), ZnSO_4 (aq)

Abbildung 14: Celluloseverarbeitung nach dem Viskoseprozess unter Derivatisierung zum Cellulosexanthogenat mit Kohlenstoffdisulfid und anschließender Regeneration.

Auch bei optimierten Verfahren fallen auf diesem Wege pro verarbeiteter Tonne Cellulose circa zwei Tonnen Abfall an. Aus ökologischer Sicht ist vor allem der massenhafte Einsatz des flüchtigen, giftigen und leicht entzündlichen Kohlenstoffdisulfids besonders kritisch, da dieses den Prozess potentiell unsicher macht, eine Exposition in die Umwelt nur schwer ausgeschlossen werden kann und dieses nur schwer zu rezyklieren ist. Nach den Zwölf Prinzipien der Grünen Chemie sollte der Einsatz von Derivatisierungsreagenzien auch wenn möglich vermieden werden, da mit diesen weiterer Abfall anfällt und zusätzliche Reaktionsschritte erforderlich werden¹³. Das Verfahren ist seit etwa 100 Jahren im Einsatz, da es immer noch an praktikablen Alternativen mangelt. Der Grund dafür ist, dass Cellulose eine ausgesprochene Unlöslichkeit in Wasser und organischen Lösemitteln aufweist und darüber hinaus auch nicht schmelzbar ist. Dies liegt wiederum an den zahlreichen intra- und intermolekularen Wasserstoff-Bückenbindungen, welche die Cellulose stabilisieren sowie dem hohen Grad an kristallinen Domänen und meist hohen Molekulargewichten. Die intra- und intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen im Cellulosemolekül sind in Abbildung 15 gezeigt.

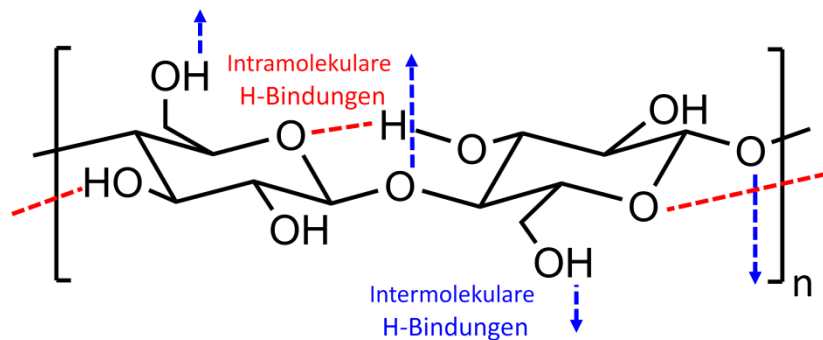


Abbildung 15: Intra- und intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen die die Struktur der Cellulose stabilisieren und der Hauptgrund für die Unlöslichkeit der Cellulose in Wasser und organischen Lösemitteln sind.

Aus der fachwissenschaftlichen Forschung ist bekannt, dass gewisse Ionische Flüssigkeiten ein ausgeprägtes und steuerbares Löseverhalten auch für biologische Makromoleküle wie Lignin und Cellulose haben, die ansonsten in den allermeisten gängigen Lösemitteln unlöslich sind⁵⁴⁻⁵⁶. Voraussetzung hierfür sind Anionen, die als gute Akzeptoren für H-Brücken fungieren und daher in die Wasserstoff-Brückenbindungen der Cellulose insertieren können, wodurch diese löslich gemacht wird⁵⁷. Ein direktes Auflösen und Verarbeiten der Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten anstelle der Derivatisierung würde einen Gesamtprozess daher merklich sicherer, ökologischer und ökonomischer gestalten. Entsprechend wurden auch bereits einige Pilotanlagen entwickelt, die das Verspinnen oder die Verarbeitung von Cellulose mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten in einem technisch nutzbaren Prozess untersuchen. Allerdings sind die Ionischen Flüssigkeiten, welche in dem sogenannten IONCELL-Prozess⁵⁸ verwendet werden, vergleichsweise kostspielig, was sie für

Schülerversuche tendenziell ungeeignet macht. Durch die Möglichkeit Cellulose (und andere Biopolymere) in Ionischen Flüssigkeiten ohne Derivatbildung und mit relativ einfachen Verfahren zu lösen ergeben sich auch einige weitere, neue Optionen der Nutzung des nachwachsenden, unbedenklichen Rohstoffes. Neben der Substitution von Mineralöl-basierten Polymeren und dem Abschwächen der mit diesen verbundenen Problemen (anthropogener Treibhauseffekt, Kontamination der maritimen Lebensräume etc.) ergeben sich auch zahlreiche neue Möglichkeiten der Nutzung von Cellulose. Dies können z.B. funktionelle Materialien mit einstellbaren Eigenschaften^{59,60} oder die Kombination mit anderen Biopolymeren^{61,62} sein. Das Potential sowohl von Ionischen Flüssigkeiten, als auch von Cellulose für eine nachhaltige Entwicklung wird als sehr hoch eingestuft.

6.5.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten in Schülerversuche

Der erste Schritt für die Entwicklung der Versuche zur Cellulose-Verspinnung umfasste die Suche nach hierfür geeigneten Ionischen Flüssigkeiten. Die untersuchten Ionischen Flüssigkeiten mussten eine Reihe an Kriterien erfüllen, wozu eine einfache und kostengünstige Synthese sowie ein hohes Lösevermögen für Cellulose zählen. Als zum Auflösen der Cellulose besonders gut geeignete Ionische Flüssigkeiten konnten zum einen 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid [BMIM][Cl] und zum anderen 1-Butyl-3-methylimidazolium-acetat [BMIM][OAc] ausgemacht werden. Diese lassen sich darüber hinaus einfach kommerziell erwerben oder selbst synthetisieren. Die Strukturformeln und Synthese dieser ILs sind in Abbildung 16 wiedergegeben.

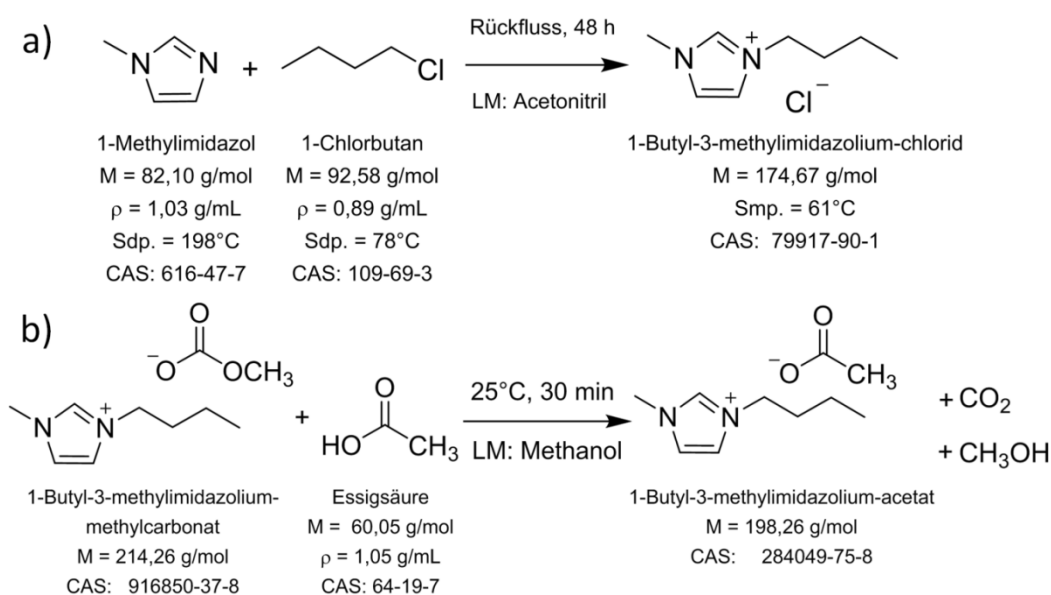


Abbildung 16: Synthese der zum Lösen von Cellulose verwendeten Ionischen Flüssigkeiten. a) Synthese von [BMIM][Cl] aus 1-Methylimidazol und 1-Chlorbutan; b) Synthese von [BMIM][OAc] aus dem [BMIM][CO₃Me] und Essigsäure.

Dabei hat [BMIM][Cl] den Vorteil, dass es relativ einfach und günstig selbst zu synthetisieren ist oder günstig erworben werden kann. Nachteilig sind dagegen der relativ hohe Schmelzpunkt von 70°C, sodass die Celluloselösungen nur oberhalb von dieser Temperatur verarbeitet werden können sowie die hohe Viskosität der erhaltenen Celluloselösungen. [BMIM][OAc] dagegen ist bei Raumtemperatur eine niedrigviskose Flüssigkeit, entsprechend sind die erhaltenen Celluloselösungen auch niedrigviskoser als die aus [BMIM][Cl] hergestellten, was die Handhabung vereinfacht. Dagegen ist diese IL aber etwas kostspieliger in der Anschaffung bzw. in der Synthese. Mit diesen Ionischen Flüssigkeiten lassen sich in vertretbarer Zeit und bei moderaten Temperaturen genügend Gewichtsprozent Cellulose lösen, sodass daraus anschauliche und nicht abreiende Fäden mit Hilfe einer einfachen Einmalspritze mit aufgeschraubter Kanüle gesponnen werden können. Um den Schülerinnen und Schülern den Prozess der Cellulose-Gewinnung noch näher zu bringen, wurde die Versuchsreihe um einen Holzaufschluss zur eigenen Herstellung von Zellstoff-Cellulose, sowie um die Nachweisreaktionen für die Monomereinheiten der Cellulose (Glukose) ergänzt. Abbildung 17 zeigt die reinen Ionischen Flüssigkeiten sowie die Cellulose-Lösungen von diesen mit der selbst hergestellten Zellstoff- und der kommerziellen Baumwoll-Cellulose.

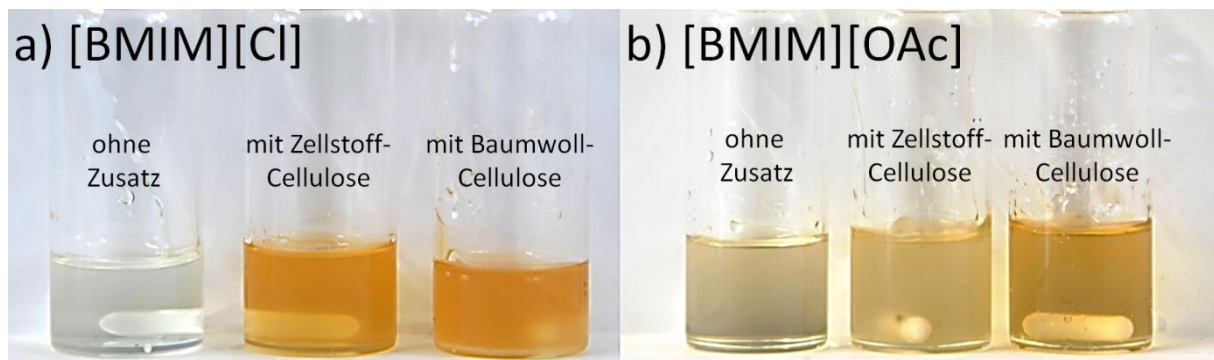


Abbildung 17: Reine Ionische Flüssigkeiten und Lösungen von Cellulose verschiedenen Ursprungs in diesen. a) Auf Basis von [BMIM][Cl] und b) mit [BMIM][OAc] als Lösemittel.

Durch Ausspinnen der so von Schülerinnen und Schülern hergestellten Cellulose-Lösungen in das Anti-Lösemittel Wasser, in welchem die ILs löslich sind, die Cellulose dagegen nicht, können mit einer einfachen Spritze Fäden erhalten werden. Alternativ kann die Celluloselösung zwischen zwei Glasplatten in Wasser verweilen, wodurch beim Auflösen der Ionischen Flüssigkeit eine Folie erhalten wird. Abbildung 18 zeigt das Verspinnen der Cellulose-Lösungen in Ionischen Flüssigkeiten zu Fäden. Nachdem die Fäden einige Zeit im Wasserbad eingelegt waren, ist die Ionische Flüssigkeit vollständig im Wasser gelöst und kann durch einfaches Abdestillieren des Wassers zurückgewonnen und für weitere Versuche erneut eingesetzt werden.

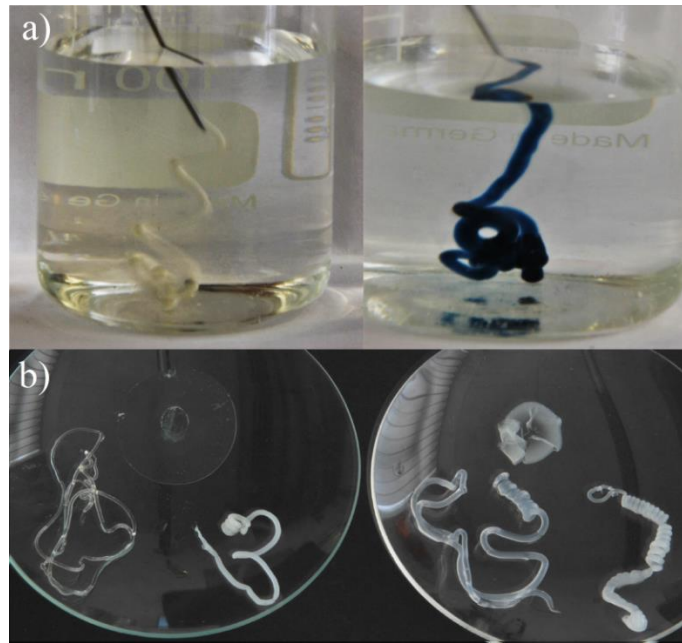


Abbildung 18: a) Spinnen der Cellulosefäden durch Auflösen der Ionischen Flüssigkeiten in Wasser. b) Erhaltene Cellulosefäden und -folien nach der Trocknung.

Bei diesem Prozess wird das Lösemittel also vollständig zurückgewonnen und es werden keine weiteren Chemikalien benötigt, sodass ein insgesamt merklich ökologischer und ökonomischerer Prozess geschaffen werden kann. Um die Versuche für die Schülerinnen und Schüler noch ansprechender zu gestalten, kann die Cellulose auch mit Indigo-Farbstoff eingefärbt werden. Dieser ist in Wasser nur schlecht löslich, sodass er zusammen mit der Zellulose ausfällt und die Cellulosefäden entsprechend blau färbt. Die so erhaltenen Fäden sind in Abbildung 19 gezeigt und ähneln blauem Jeans-Stoff (Indigo ist ein klassischer Farbstoff zum Färben von Jeans-Stoff), der aus dem Alltag bekannt ist.



Abbildung 19: Mit Indigo-Farbstoff angefärbte Cellulosefäden.

Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.6 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.2: Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung

6.6.1 Grundlagen der Versuche zur Gewinnung von Chemikalien aus Lignin mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten

Lignin ist das auf der Erde am zweithäufigsten vorkommende Makromolekül. Aufgrund seiner sehr aromatenreichen, heterogenen Grundstruktur ist Lignin prinzipiell sehr vielversprechend als Ausgangssubstanz für eine nachhaltige und erdölunabhängige Gewinnung von verschiedenen Aromaten⁶³. Lignin ist im Verbund mit Cellulose in den Zellwänden von verholzten Pflanzen zu finden, wo es maßgeblich an der Stabilität der Pflanze beteiligt ist⁶⁴. Die Grundkörper des Lignins, die sogenannten Monolignolen und die daraus resultierende Überstruktur, mit den vorkommenden Verknüpfungen, sind in Abbildung 20 gezeigt⁶⁵.

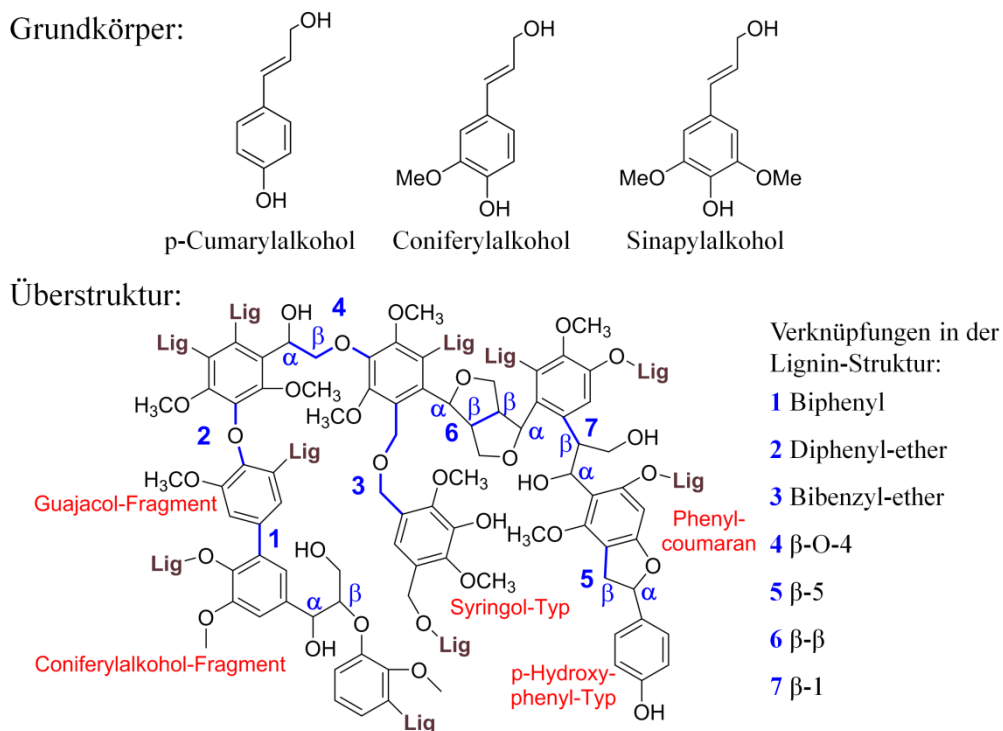


Abbildung 20: Schematische Struktur von Lignin mit den Grundkörpern der Monolignole und der daraus resultierenden Überstruktur mit den entsprechenden Verknüpfungen

Der Grund für die heterogene Struktur des Lignins liegt in der Biosynthese über radikalische Zwischenstufen. Auch ist die genaue Struktur des Lignins von vielen verschiedenen Faktoren, wie Pflanzengattung, Standort, Wachstumsbedingungen etc. abhängig, was die gezielte Nutzung als Quelle für Chemikalien (z.B. im Gegensatz zur sehr einheitlichen Cellulose) deutlich erschwert. Aktuell mangelt es an selektiven und effektiven Strategien zur Depolymerisation des in großem Maße anfallenden Nebenprodukts Lignin in nutzbare Chemikalien, sodass diese Verfahren

Gegenstand vieler aktueller fachwissenschaftlicher Untersuchungen sind⁶⁶. Vor allem die ausgeprägte Unlöslichkeit des Lignins in den allermeisten gängigen organischen Lösemitteln und Wasser erschwert dabei die Nutzbarmachung des Biopolymers. Lignin fällt bei der Isolierung von Cellulose aus Holz nach verschiedenen Verfahren, wie dem Kraft- oder Sulfit-Prozess, als kaum genutztes Nebenprodukt an. Aufgrund der zurzeit nur sehr bedingt ausgereiften Strategien zur weiteren Verarbeitung von Lignin wird dieses Nebenprodukt der Papier- und Zuckerrohrverarbeitung hauptsächlich als minderwertiger Brennstoff eingesetzt. Eine mögliche Strategie zur Nutzbarmachung von Lignin ist die elektrochemische Spaltung in Ionischen Flüssigkeiten, welche einige ökologische und ökonomische Vorteile mit sich bringt^{65,67}.

Gewisse Ionische Flüssigkeiten können, aufgrund ihres einzigartigen und einstellbaren Löseverhaltens sehr hohe Mengen an Lignin lösen, ohne, dass weitere Chemikalienzusätze benötigt werden^{68,69}. Zusätzlich dazu bringen ILs einige Eigenschaften mit sich, welche sie zu einem idealen Lösemittel für elektrochemische Zersetzungen machen⁷⁰. So zeigen sie eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit und ein breites elektrochemisches Fenster, in welchem sie stabil sind. Daher werden für die elektrochemische Lignin-Depolymerisation keine ionischen Zusätze benötigt und es können höhere elektrische Spannungen als im wässrigen Medium angelegt werden. Darüber hinaus sind Ionische Flüssigkeiten thermisch sehr stabil und durch ihre einstellbaren Phaseneigenschaften ist ein einfaches und effizientes Abtrennen von hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten über die wässrige Phase möglich, wobei das wasserunlösliche Lignin ausfällt. Dadurch kann das ausgefallene Biopolymer einfach separiert werden und die hydrophilen Ionischen Flüssigkeiten durch das Entfernen des Wassers rückgewonnen und wieder eingesetzt werden (siehe auch Abschnitt 6.5. zur Verspinnung/Verarbeitung von Cellulose). Das selektive Lösungsverhalten für biologische Makromoleküle der Ionischen Flüssigkeiten ist auch Gegenstand der aktuellen fachwissenschaftlichen Forschung. So konnte gezeigt werden, dass einige Ionische Flüssigkeiten selektiv nur eine Komponente von Pflanzen (meist das Lignin⁷¹) lösen, wodurch eine energiesparende Abtrennung der Cellulose vom Lignin möglich wird. Damit könnten weniger energie- und chemikalienintensive Alternativprozesse zu den etablierten technischen Verfahren (wie Kraft-, Sulfit- oder OrganoSolv-Prozess), umgesetzt werden^{72,73}. Dies könnte in den, sich zurzeit noch im Entwicklungsstadium befindenden, Bioraffinerien der Zukunft eine entscheidende Rolle spielen. Ein Schema, wie die Bioraffinerien der Zukunft aus nachhaltigen Rohstoffen Chemikalien generieren könnten, ist in Abbildung 21 dargestellt.

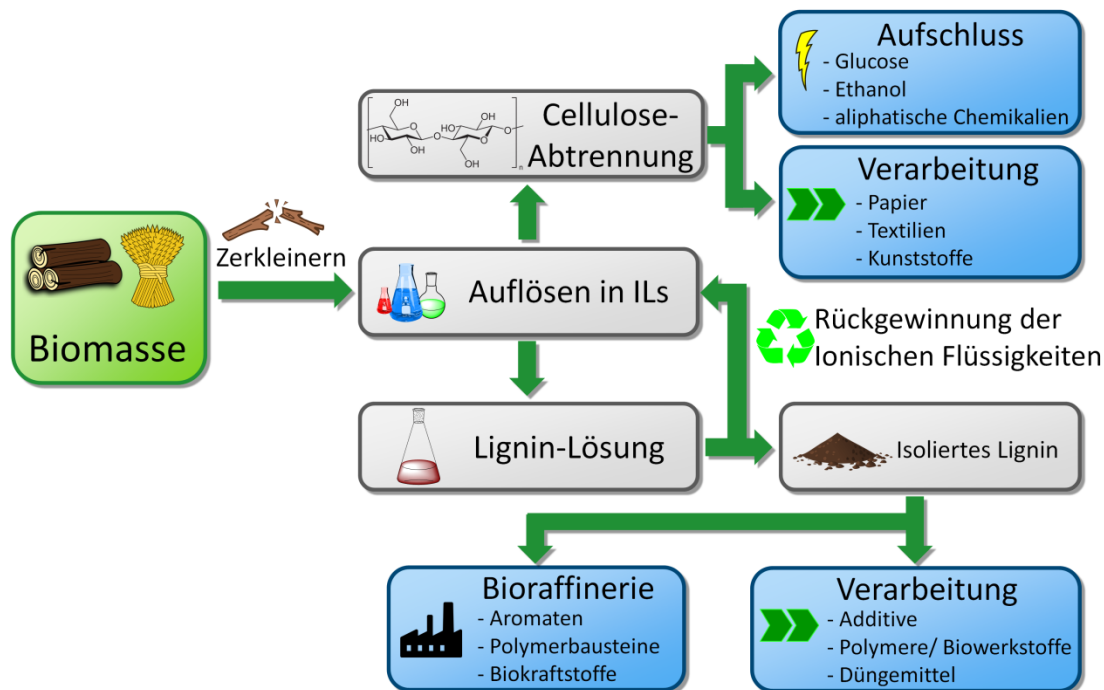


Abbildung 21: Nutzung von Biomasse in den potentiellen Aufschlussprozessen der Zukunft für eine nachhaltigere Produktion von Chemikalien.

Es existieren diverse, vieldiskutierte Ansätze für die stoffliche Nutzung von Lignin, wobei verschiedene Methoden der Depolymerisation in niedermolekulare Verbindungen mit der direkten Nutzung in Form von Polymeren mit/aus Lignin (siehe dazu auch Abschnitt 6.7) konkurrieren. Der elektrochemische Abbau von Biomasse in nutzbare Chemikalien bietet einige Vorteile gegenüber den Alternativen, wie beispielsweise den Hydrothermal-Ansätzen oder katalytischen Prozessen. So benötigt die elektrochemische Depolymerisation anstelle von Hochdruck- und Hochtemperaturbedingungen nur Normaldruck und ggf. erhöhte Temperaturen, was die Energiebilanz dieser Abbaumethode positiv beeinflusst. Auch werden keine Schwermetall-Katalysatoren benötigt, die im Laufe der Prozesse unter Umständen inaktiv werden oder, wie im Falle der homogene Katalyse, nur schwer wieder vollständig abgetrennt werden können.

6.6.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur elektrochemischen Ligninspaltung in Ionischen Flüssigkeiten

Auch in diesem Arbeitspaket sollten die Schülerinnen und Schüler wieder zum Nachdenken über die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber konventionell-chemischen Prozessen angeregt werden und Ihre Bewertungskompetenz für neue Technologien, insbesondere in Bezug auf deren Umweltrelevanz, gestärkt werden. Daher führen die in diesem Teilprojekt entwickelten Versuchsreihen die experimentierenden Schülerinnen und Schüler nach und nach zu dieser Problematik hin. Zuerst werden anhand eines klassischen Versuchs zur Ligninspaltung mit

Kupfersulfat die Nachteile dieser Prozessführung aufgezeigt. Dazu gehören der intensive Chemikalien- und Energieeinsatz sowie die Verwendung von Schwermetallsalzen als Katalysatoren. Die Reaktionslösung für die kupferkatalysierte Ligninoxidation und der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus sind in Abbildung 22 gezeigt. Das Vanillin kann dabei als flüchtiges und geruchsintensives Abbauprodukt des Lignins nach Extraktion einfach über dessen charakteristischen Geruch nachgewiesen werden. Als weiteren Teilversuch wurde die Synthese der zum Lösen von Lignin verwendeten protischen Ionischen Flüssigkeit Triethylammonium-methansulfonat $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{SO}_3\text{Me}]$ durchgeführt. Diese erfolgte durch einfache Säure-Base-Neutralisation und anschließendem Entfernen des Lösemittels (Wasser). Da die Reaktion quantitativ und ohne weitere organische Lösemittel oder Zusätze abläuft, sind hier direkt die ökologischen und ökonomischen Vorteile der Synthese (quantitativer Umsatz, keine organischen Lösemittel benötigt, kurze Reaktionszeiten) und damit auch der Verwendung von protischen Ionischen Flüssigkeiten erkennbar.

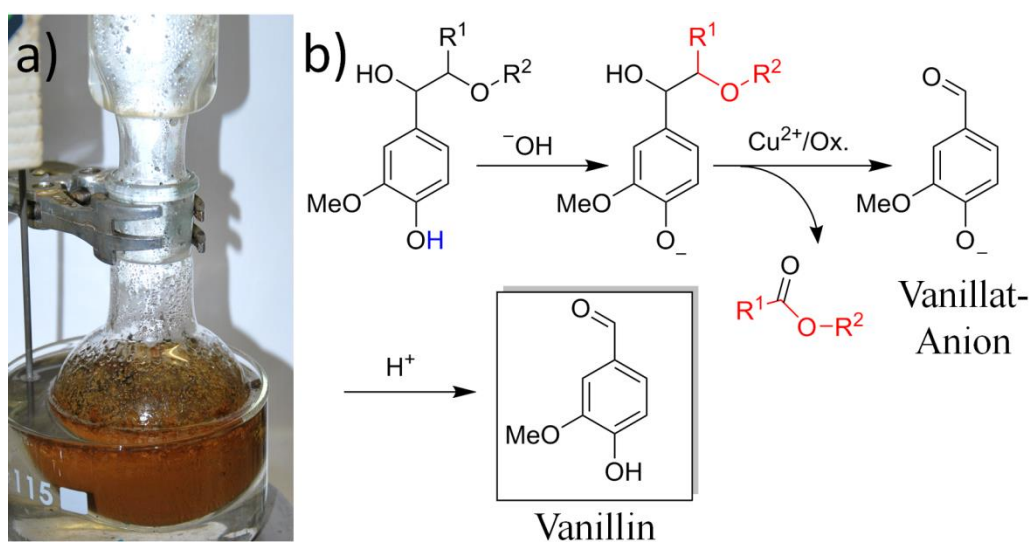


Abbildung 22: a) Versuchsaufbau der Ligninspaltung mit Kupfersalzen als Katalysator und b) Reaktionsmechanismus des Ligninabbaus zu Vanillin. Das intermediäre Vanillat-Anion wird bei der Aufarbeitung protoniert und als Vanillin extrahiert. Das flüchtige Vanillin verfügt über einen charakteristischen, intensiven Geruch, der als Nachweis der Depolymerisation für diese einfachen Schüler- und Demonstrationsexperimente dient.

Nach der Synthese sollten die Experimentatoren das Lösevermögen dieser Ionischen Flüssigkeit für Lignin kennenlernen, indem sie zum einen kommerzielles Lignin und zum anderen das Lignin von selbst hergestellten Holzstäuben auflösen konnten. Bei letzteren bleibt die Cellulose nach einiger Zeit als nichtlöslicher, weißer Feststoff zurück, womit eine alternative Möglichkeit der Isolation bzw. Abtrennung der beiden Hauptkomponenten des Holzes aufgezeigt wird. Das Lösen der Holzspäne und des isolierten Lignins ist in Abbildung 23 gezeigt.

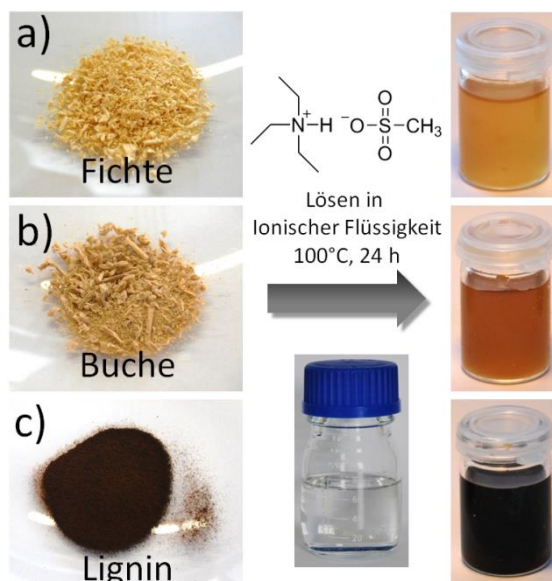


Abbildung 23: Lösen von Holzspänen und isoliertem Lignin in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{SO}_3\text{Me}]$. a) Späne von Fichtenholz; b) Späne von Buchenholz und c) hydrophobes Lignin aus dem Kraft-Porzess.

In dem letzten Teilversuch dieses Arbeitspaketes sollten die Schülerinnen und Schüler dann selbstständig eine elektrochemische Spaltung von Lignin durchführen. Da die Ligninspaltung eine Vielzahl an unterschiedlichen Produkten liefert, die üblicherweise nur mit komplexen analytischen Methoden untersucht werden kann^{74,75}, musste für diese Schülerversuche eine einfachere qualitative Alternative gefunden werden. Hierfür konnte die Wahrnehmung der charakteristischen Gerüche der entstehenden Spaltprodukte genutzt werden. Da eines der am häufigsten vorkommenden Spaltprodukte der Ligninelektrolyse das Vanillin ist⁷⁶, konnte die erfolgreiche Elektrolyse am Auftreten des charakteristischen Duftes nach Vanille bestätigt werden. Als Ersatz für die üblicherweise bei elektrochemischen Oxidationen verwendeten Mischmetalloxid-Elektroden dienen für diese einfachen Schüler- und Demonstrationsversuche dicke Graphitminen für Bleistifte. Für die Versuche macht man sich die speziellen Eigenschaften der verwendeten protischen IL zu nutzen. So verfügt $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{SO}_3\text{Me}]$ über ein großes elektrochemisches Fenster und ist im Gegensatz zum eingesetzten Lignin nicht wasserlöslich. Entsprechend kann man die elektrochemische Spaltung bei höheren Spannungen betreiben und die nicht ausreichend abgebauten Teile des Lignins können nach der Elektrolyse durch Fällung im Wasserbad abtrennen werden. Aus der wässrigen Phase werden anschließend die Spaltprodukte isoliert und die IL kann durch Entfernen des Wassers zurückgewonnen und wieder eingesetzt werden. Ferner verfügt die IL über azide Protonen, die bei der Depolymerisierung katalytisch aktiv sein können.⁶⁵ Der Aufbau der elektrochemischen Ligninspaltung in Ionischen Flüssigkeiten und die anschließende Aufarbeitung sind in Abbildung 24 gezeigt.

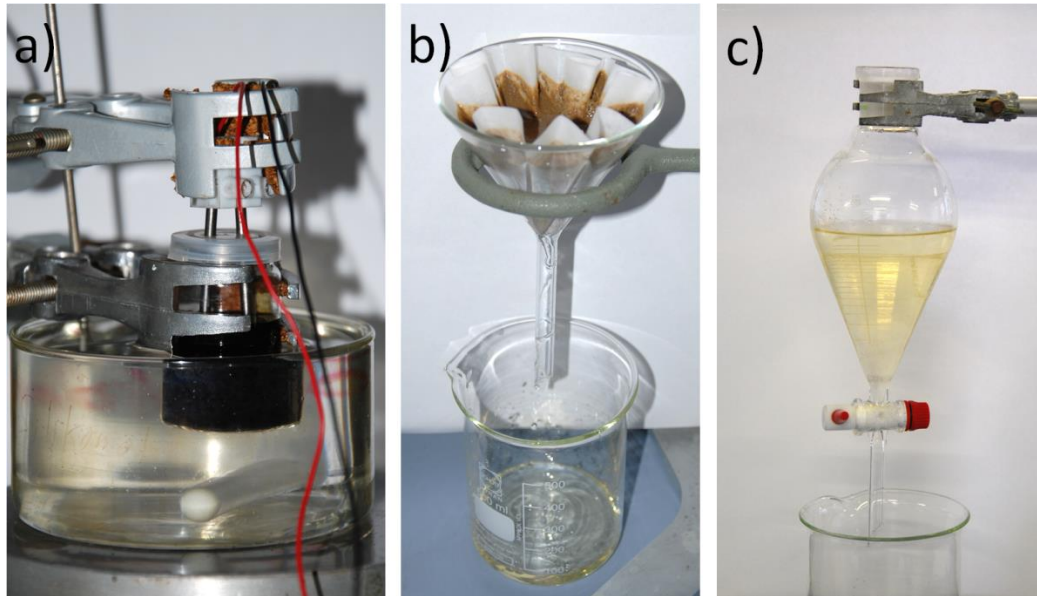


Abbildung 24: Aufbau des Schülerversuchs zur elektrochemischen Spaltung von Lignin in Ionischen Flüssigkeiten und Aufarbeitung. a) Elektrolyse der Ligninlösung in $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{SO}_3\text{Me}]$ an zwei Graphitelektroden (Bleistiftminen); b) Abtrennung des Restlignins von der wässrigen Phase durch Filtration; c) Extraktion der Spaltprodukte aus der wässrigen Lösung für den einfachen Nachweis über eine Geruchsprobe.

Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.7 Bearbeitung des Arbeitspaketes T 2.3: Polymere aus Lignin

6.7.1 Grundlagen der Versuche zur Herstellung von Polymeren mit Lignin

Der Ausbau der Nutzung von nachwachsenden Rohstoffquellen ist einer der zentralen Punkte einer nachhaltigeren Chemie. Lignin ist nach Cellulose das massenmäßig am häufigsten vorkommende biologische Makromolekül und liegt mit diesem im Verbund als Lignocellulose in allem verholzten Pflanzenmaterial vor. Das phenolische Lignin fällt technisch in sehr großem Maßstab, vor allem bei der Gewinnung von Cellulose aus Holz, an und wird derzeit überwiegend als niederwertiger Brennstoff genutzt, um den Energieverbrauch der industriellen Cellulosegewinnung zu kompensieren. Eine stoffliche Nutzung des Nebenproduktes Lignin als höherwertige Komponente ist daher von hohem wirtschaftlichem Interesse. Neben den Ansätzen zur Gewinnung von (aromatischen) Chemikalien durch Spaltprozesse (siehe die Ausarbeitung zu Arbeitspaket T 2.2 „Elektrochemische

Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung“; Abschnitt 6.5) ist auch die direkte Nutzung von Lignin als Ausgangsstoff zum Beispiel für die Synthese von Polymeren ein sehr aussichtsreicher und vielversprechender Ansatz mit hohem Nachhaltigkeitspotential⁷⁷. Erschwert wird die stoffliche Nutzung von Lignin durch dessen sehr heterogene Grundstruktur, welche durch die Biosynthese, über enzymatisch-radikalische Mechanismen, aus den drei Monolignolen begründet ist. Aber auch die ausgeprägte Nichtlöslichkeit in den meisten konventionellen Lösemitteln stellt ein großes Hindernis für die stoffliche Nutzung dar.

Aus Gründen der sozialen, ökonomischen und ökologischen Nachhaltigkeit ist die direkte stoffliche Nutzung von Lignin als Ausgangsstoff für Polymere interessant, da dieses unabhängig von fossilen Energieträgern und aus nachwachsenden Quellen gewonnen wird⁷⁸. Darüber hinaus steht die Gewinnung von Lignin nicht in Konkurrenz zur Nahrungsmittelproduktion, wie dies beispielsweise bei Pflanzen zur Gewinnung von Ölen der Fall ist. Neben den genannten Vorteilen zeichnen sich Polymere auf Ligninbasis durch eine erhöhte biologische Abbaubarkeit aus⁷⁹. Dies könnte einen wichtigen Beitrag zur Eindämmung der Verschmutzung der Weltmeere und Binnengewässer durch zivilisatorisch bedingten Abfall liefern. Dabei stellt aktuell vor allem der Eintrag von erdölbasierten, biologisch nicht oder nur sehr langsam abbaubaren Polymeren ein großes Problem für Flora und Fauna dar. Entsprechend werden in den Fachwissenschaften unterschiedliche Ansätze diskutiert, die Polymere aus Lignin als Alternative zu konventionellen, industriellen Polymeren untersuchen. Wie oben bereits angesprochen, stellt eine Schwierigkeit der Ligninnutzung die ausgeprägte Nichtlöslichkeit in den meisten gängigen Lösemitteln dar. Einige ionische Flüssigkeiten zeigen jedoch ein ausgezeichnetes Löseverhalten selbst für hohe Massenkonzentrationen an gelöstem Lignin⁶⁸, was sie, neben ihren anderen Eigenschaften, wie hohe Stabilität, Rezyklierbarkeit und erhöhte Sicherheit durch vernachlässigbaren Dampfdruck, zu idealen Lösemitteln für die Verarbeitung von Lignin zu Polymeren macht. Auch können ionische Flüssigkeiten, abhängig von ihrem Aufbau, selektiv nur eine Komponente der Trockenmasse von Holz (besteht primär aus Lignocellulose, einem Verbund von Lignin und Cellulose) herauslösen. Dies könnte ein selektives Entfernen von Lignin ermöglichen, welches direkt als Lösung in einer ionischen Flüssigkeit weiter verarbeitet werden könnte. Diese Art der Biomassebehandlung könnte in Bioraffinerien der Zukunft einen zentralen, weniger energie- und chemikalienintensiven und damit zugleich nachhaltigeren Prozessschritt ausmachen⁸⁰. Die derzeit angewendeten Prozesse zur Cellulosegewinnung, wie Kraft- Sulfid- und Organosolv-Verfahren, arbeiten alle mit zusätzlichen, häufig gesundheitsschädlichen Zusätzen sowie unter hohem Druck und unter hoher Temperatur, was eine Suche nach Alternativen erstrebenswert macht. Wie bereits in Abbildung 20 skizziert, verfügt Lignin über zahlreiche funktionelle Gruppen, wobei allerdings die Hydroxyl-Gruppen für die Herstellung von Polymeren am interessantesten sind. Dies liegt zum einen an der Häufigkeit in dieser funktionellen Gruppen in der Struktur des Lignins, zum anderen am einfachen Transfer der industriell verwendeten Polymerisationsarten, die häufig Monomere mit

Alkoholfunktionalitäten einsetzen. Entsprechend kann Lignin als ein makromolekularer Polyol aufgefasst werden. Je nach Art der Polymerisation entstehen dabei verschiedene Polymere mit sehr unterschiedlichen Eigenschaften, die analog den industriell verbreiteten Polymeren in verschiedene Klassen an Polymeren eingruppiert werden können. Abbildung 25 gibt eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten zur Eingruppierung von Polymeren nach Anwendung verschiedener Kriterien.

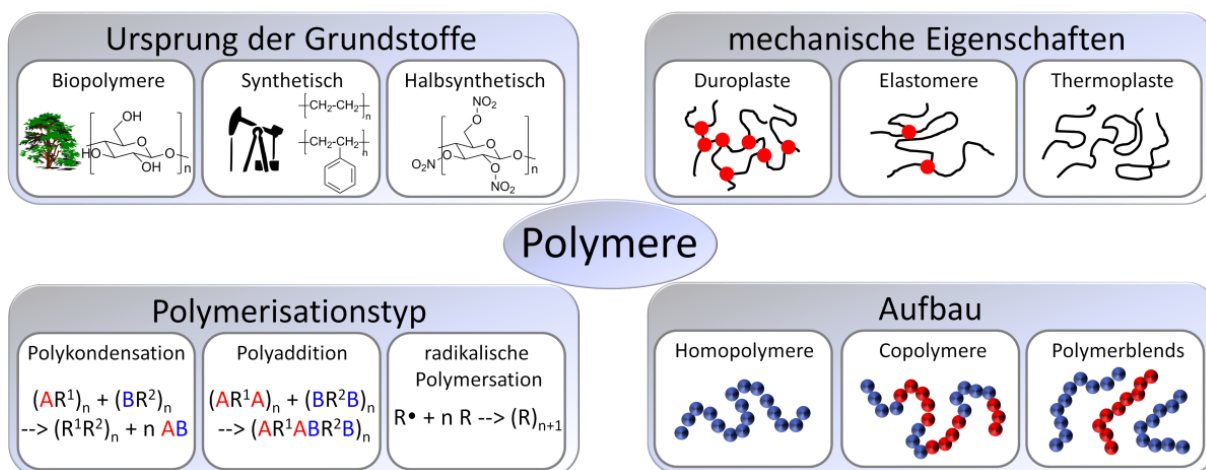


Abbildung 25: Verschiedene Möglichkeiten zur Klassifizierung von Polymeren z.B. nach Ursprung der Grundstoffe, mechanische Eigenschaften, Polymerisationstyp oder Anordnung der Wiederholungseinheiten.

6.7.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Herstellung von Polymeren mit Lignin in Ionischen Flüssigkeiten

Für diese didaktisch anschaulichen Schülerversuche mussten in einem ersten Schritt geeignete ionische Flüssigkeiten gefunden werden, die ein hohes Lösevermögen für Lignin aufweisen und zugleich relativ einfach und kostengünstig synthetisierbar und/oder kommerziell erwerblich sind. Nach umfangreichen Tests wurden die beiden ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid ([BMIM][Cl]) und Triethylammonium methansulfonat ([Et₃NH][SO₃Me]) für diese Versuche ausgewählt, wobei die Erstere unselektiv sowohl Cellulose als auch Lignin (und damit auch Holz) zu lösen vermag, wogegen Letztere selektiv nur Lignin auflöst. Beide ionischen Flüssigkeiten können in einer einstufigen Reaktion aus kostengünstigen und einfach zu beziehenden Edukten in Schülerlaboren selbst hergestellt werden.

Die beiden ionischen Flüssigkeiten dienen in den von uns entwickelten Experimenten dem Aufzeigen des außergewöhnlichen und steuerbaren Löseverhaltens von ionischen Flüssigkeiten für Biomasse. Dazu wurden im ersten Versuchsteil die folgenden Lösungen durch Zugabe der Biopolymere zur ionischen Flüssigkeit und heizen auf 80°C für circa 3 Stunden hergestellt:

Lösung 1: Holzspäne in [BMIM][Cl]

Lösung 2: Cellulose in [BMIM][Cl]

Lösung 3: Cellulose und Lignin in [BMIM][Cl]

Lösung 4: Cellulose und Lignin in [Et₃NH][SO₃Me]

Lösung 5: Lignin in [Et₃NH][SO₃Me]

Die resultierenden Lösungen der verschiedenen Biopolymere in den beiden Ionischen Flüssigkeiten sind in Abbildung 26 gezeigt.

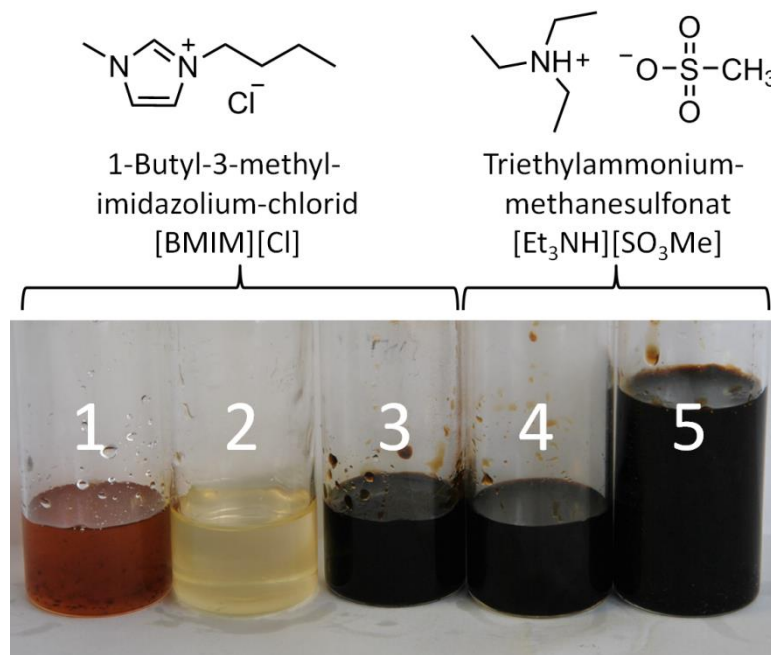


Abbildung 26: Lösungen der Biopolymere in Ionischen Flüssigkeiten. 1) Holzspäne gelöst in [BMIM][Cl]; 2) Celluloselösung in [BMIM][Cl]; 3) Cellulose und Lignin in [BMIM][Cl] als Lösung von „synthetischem Holz“; 4) Cellulose und Lignin in [Et₃NH][SO₃Me] (die Unlöslichkeit der Cellulose ist aufgrund der intensiven Färbung nicht erkennbar); 5) Lignin gelöst in Triethylammonium-methansulfonat für die weitere Verarbeitung zu Polymeren.

Die Schüler stellten dabei fest, dass [BMIM][Cl] sowohl Holz, als auch die Lösungen von reiner Cellulose sowie Cellulose und Lignin auflöst (Lösung 1 und 2). [Et₃NH][SO₃Me] dagegen löst keine Cellulose, sondern nur Lignin (Beobachtung aus Lösung 4) und kann daher als weniger energieintensive Alternative zu den oben genannten industriellen und sehr energieintensiven Verfahren zur Isolierung von Cellulose diskutiert werden. Aus Lösung 3 ließen sich, analog zu den Erkenntnissen aus Arbeitspaket T 2.1 („Auflösen von Cellulose in Ionischer Flüssigkeit und Spinnen von Fäden“; siehe Abschnitt 6.5) Fäden und Folien herstellen, indem die Biopolymerlösung über eine Spritze in ein Wasserbad gegeben wurde. Die hydrophile Ionische Flüssigkeit wird dabei im Wasser gelöst, wobei die wasserunlöslichen Biopolymere ausfallen. Dieses „synthetische Holz“ aus einstellbaren Verhältnissen von Lignin zu Cellulose eröffnet für die

Materialwissenschaften überaus interessante Möglichkeiten zur Herstellung von Polymerblends mit einstellbaren Eigenschaften, die vollständig aus nachwachsenden Quellen gewonnen werden können und darüber hinaus biologisch abbaubar sind. Durch das Auflösen der Ionischen Flüssigkeit kann diese einfach, in definierter Geometrie und ohne Zusatz von weiteren Chemikalien verarbeitet werden. Durch Entfernen des Wassers via Destillation kann die Ionische Flüssigkeit zurückgewonnen werden, wodurch ein geschlossener Kreislauf entsteht, der sich durch hohe Nachhaltigkeit und Sicherheit auszeichnet. Lösung 5 kann für weitere Polymerisationsreaktionen verwendet werden. Dazu wurden verschiedene Polymerisationsarten durchgeführt, wodurch verschiedene Arten von halb-synthetischen Polymeren erhalten werden. In den besprochenen Polymerisationen reagieren die Vernetzer mit den zahlreichen, unterschiedlichen Hydroxylgruppen des Lignins, welches als makromolekularer Polyalkohol (Polyol) fungiert. Industriell werden zahlreiche Polyole in sehr großem Maßstab hergestellt und zu Polymeren verarbeitet, wodurch ein direkter Bezug der Experimente zur Alltagsrelevanz hergestellt wird. Entsprechend sollten an dieser Stelle des Versuches die Grundlagen von Polymeren, ihre industrielle Herstellung und vielfältigen Eigenschaften besprochen werden. Durch Zusatz eines Säuredichlorides, wie Adipinsäuredichlorid, kann beispielsweise in einer Polykondensation, unter Abspaltung von Salzsäure, ein Polyester erhalten werden. Mit Diisocyanaten, wie dem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, als Vernetzer werden dagegen in einer Polyadditionsreaktion den industriellen Polymeren analoge Polyurethane erhalten. Dagegen können mit Diepoxiden, wie Bisphenol-A-diglycidylether, Polymere analog den industriellen Epoxidharzen in einer Polyaddition erhalten werden. Einige beispielhafte Polymere auf Basis von Lignin sind in Abbildung 27 gezeigt. Durch Polymerisation von Styrol und Lignin kann ein Polymerblend aus Polystyrol und Lignin erhalten werden. In Polymerblends könnte Lignin als kostengünstiges und CO₂-neutrales Füllmaterial dienen, welches darüber hinaus die UV-Beständigkeit erhöht.

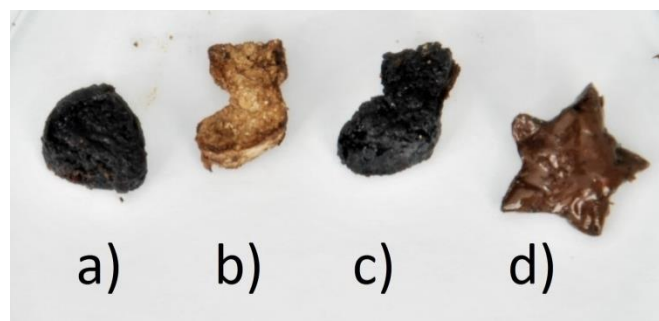


Abbildung 27: a)-c) Copolymere aus Lignin mit verschiedenen Gewichtsanteilen Stärke und dem Vernetzer Adipinsäuredichlorid sowie und d) Polymerblend aus Lignin und Polystyrol.

Die in diesem Arbeitspaket entwickelten Versuche bringen den Schüler/innen die beiden Substanzklassen Ionische Flüssigkeiten und Polymere experimentell näher. Die synergistischen Effekte, die sich durch die Verknüpfung dieser beiden, in den

Fachwissenschaften intensiv untersuchen Ansätze in Bezug auf ökologische und ökonomische Nachhaltigkeit ergeben, werden experimentell aufgezeigt und diskutiert. Es ergeben sich neuartige Nutzungsmöglichkeiten für Lignin, die Polymere auf Basis von fossilen Energiequellen zumindest teilweise ersetzen könnten und eine verbesserte biologische Abbaubarkeit aufweisen. Durch den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als Lösemittel ist dabei ein praktikabler Zugang zu dem ansonsten derzeit stofflich kaum genutzten, großskaligen Abfallprodukt Lignin. Ferner zeichnet sich die Verarbeitung unter Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten durch hohe Sicherheit, Reduktion des Chemikalieneinsatzes und eine vollständige Rückgewinnung des Lösemittels aus. Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

6.8 Bearbeitung des Arbeitspaketes AP 3: Zweiphasen-Katalyse unter Verwendung geeigneter Ionischer Flüssigkeiten

6.8.1 Grundlagen der Versuche zur flüssig-flüssig Mehrphasenkatalyse mit Ionischen Flüssigkeiten

Flüssige Mehrphasensysteme sind äußerst vielversprechende Ansätze für eine nachhaltige und umweltfreundliche Chemie⁸¹⁻⁸³. Sie arbeiten üblicherweise sehr energieeffizient und chemikalieneinsparend, indem sie sich die unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen von Flüssigkeiten und damit das unterschiedliche Lösevermögen ineinander und für verschiedene Stoffe zu Nutze machen. Besonders für katalytische Anwendungen sind sie überaus interessant, da sie die Vorteile von heterogener und homogener Katalyse in sich vereinen⁸⁴. Mit flüssigen Mehrphasensystemen lassen sich insbesondere die sehr kostspieligen Platinmetall-Katalysatoren effizient wieder einsetzen, wodurch sie auch für die chemische Industrie interessant werden. Lange Zeit waren flüssige Mehrphasensysteme auf eine relativ kleine Auswahl an Lösemittelkombinationen mit geeigneter Mischungslücke begrenzt. Mit der modernen und leistungsstarken Lösemittelklasse der Ionischen Flüssigkeiten wird die Auswahl an flüssigen Phasen für die homogene Mehrphasenkatalyse drastisch erweitert^{42,85}. Durch ihre enorme strukturelle Vielfalt lässt sich ihr Phasenverhalten gezielt modifizieren, wodurch sehr selektive und gut steuerbare flüssig-flüssig-Mehrphasensysteme entstehen⁸⁵. Darüber hinaus können Ionische Flüssigkeiten um zahlreiche weitere Eigenschaften ergänzt werden, sodass sie zusätzliche Funktionen erhalten, die weit über die Rolle als bloßes Lösungsmittel hinausgehen⁴. Durch diese multifunktionalen Flüssigkeiten lässt sich wiederum der Chemikalien- und Energieeintrag in chemischen Reaktionen minimieren, wodurch sie einen Beitrag zu einer nachhaltigeren Entwicklung leisten können⁸⁶.

Katalytische Reaktionen sind industriell sehr weit verbreitet und in zahlreichen technischen Verfahren von entscheidender Bedeutung⁸⁷. Katalysatoren setzen die Aktivierungsenergie einer chemischen Reaktion durch das Eröffnen eines alternativen, energetisch günstigeren Reaktionspfades herab oder ermöglichen selektive Reaktionspfade zu ausgewählten Produkten. Katalytische Reaktionen lassen sich grob in die beiden Klassen heterogene und homogene Katalyse unterteilen, abhängig davon, in welchem Aggregatzustand Katalysator und Edukte vorliegen⁸⁸. Homogenkatalytische Reaktionen laufen in einem Lösemittel ab, in welchem Katalysator und Edukte gelöst sind, wogegen heterogene Katalysen an der Grenzfläche zwischen Gas bzw. Flüssigkeit und einem festen Katalysator ablaufen. Homogene Katalysen zeichnen sich in Bezug auf die zu katalysierende Reaktion durch zahlreiche Vorteile wie Selektivität, Energieersparnis und Modifizierbarkeit aus. Die Katalysatoren der homogenen Katalyse sind aber in der Regel sehr schwer abtrennbar und damit nur bedingt wieder einsetzbar^{89,90}. Die heterogene Katalyse ist dagegen durch höhere laufende Kosten, geringere Selektivität und höheren Energiebedarf gekennzeichnet, bietet aber den Vorteil einer einfachen Katalysatorrückgewinnung. Bezogen auf den Gesamtprozess muss daher immer eine Abwägung erfolgen, welche der Katalysearten die ökonomisch effizienteste ist, sofern beide Varianten prinzipiell denkbar sind. Ein vielversprechender Ansatz, um die Vorteile der beiden Klassen an katalytischen Reaktionen für eine ressourcenschonendere Chemie im Sinne einer Nachhaltigen Entwicklung zu kombinieren, ist die homogene Mehrphasenkatalyse⁹¹. Bei homogenen Mehrphasenkatalysen wird die selektive Immobilisierung des gelösten Katalysators in einer der flüssigen Phasen genutzt. Die Reaktionsprodukte lösen sich dagegen nur in einer anderen Flüssigphase. Dadurch kann der Katalysator nach Beendigung der Reaktion von den Produkten einfach und gezielt abgetrennt werden. Meist wird dafür auch mit selektiv steuerbaren Systemen gearbeitet. Möglich ist dies zum Beispiel, wenn Mischungslücken vorliegen und mit Temperaturveränderung ein zweiphasiges System in eine homogene Monophase überführt werden kann, welches sich bei Rückkehr in den Ursprungszustand wieder entmischt. Die homogenen Mehrphasenkatalysen bieten nicht nur den Vorteil der Rückgewinnung von sehr kostspieligen, schwierig zugänglichen Katalysatoren (häufig Platinmetall-Komplexe) und milden Reaktionsbedingungen, sondern auch einer relativ einfachen Produktabtrennung und Isolation⁹². Daher werden diesen Prozessen hohe Zukunftschancen in der chemischen Industrie zugeschrieben. Der wohl bekannteste Vertreter der homogenen Mehrphasenkatalyse ist das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren, welches für die Hydroformulierung von Propen zu Butanal in großtechnischem Maßstab genutzt wird^{93,94}. Das Prinzip des Verfahrens und der eingesetzte Katalysator sind in Abbildung 28 gezeigt. Das Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren nutzt einen durch Sulfonatgruppen stark hydrophilierten Rhodium-Katalysator, um mit Hilfe von Synthesegas (1:1 Gemisch aus H₂ und CO) Propen zu Butanal umzusetzen. Das während der Reaktion gebildete organische Produkt ist mit der wässrigen Phase, in welcher der Katalysator gelöst ist, nicht mischbar und kann in

einem Separator mit geringem Energieeinsatz abgetrennt werden. Die wässrige Katalysatorphase wird dann wieder in den Katalysezyklus zurückgeführt. Dieses großtechnische Verfahren wird derzeit mit einer Produktionskapazität von mehreren hunderttausend Tonnen pro Jahr betrieben, wobei die Verluste des Rhodium-Katalysators im parts-per-billion-Bereich liegen⁸⁸. Die Ausbeute von 99% und die hohe Selektivität von 96/4 im Verhältnis von n-Butanal zu iso-Butanal zeigen die gute Steuerbarkeit und damit die Vorteile der homogenen Katalyse. Ein weiteres großtechnisches Beispiel ist der Shell Higher Olefin Process (SHOP), welcher Nickel-Katalysatoren in einem polaren organischen Lösemittel zur Oligomerisierung von Ethen einsetzt⁹⁵. Die entstehenden α -Olefine bilden eine zweite, mit der Katalysatorlösung nicht mischbare Phase und können auf diese Weise einfach abgetrennt und destillativ aufgearbeitet werden.

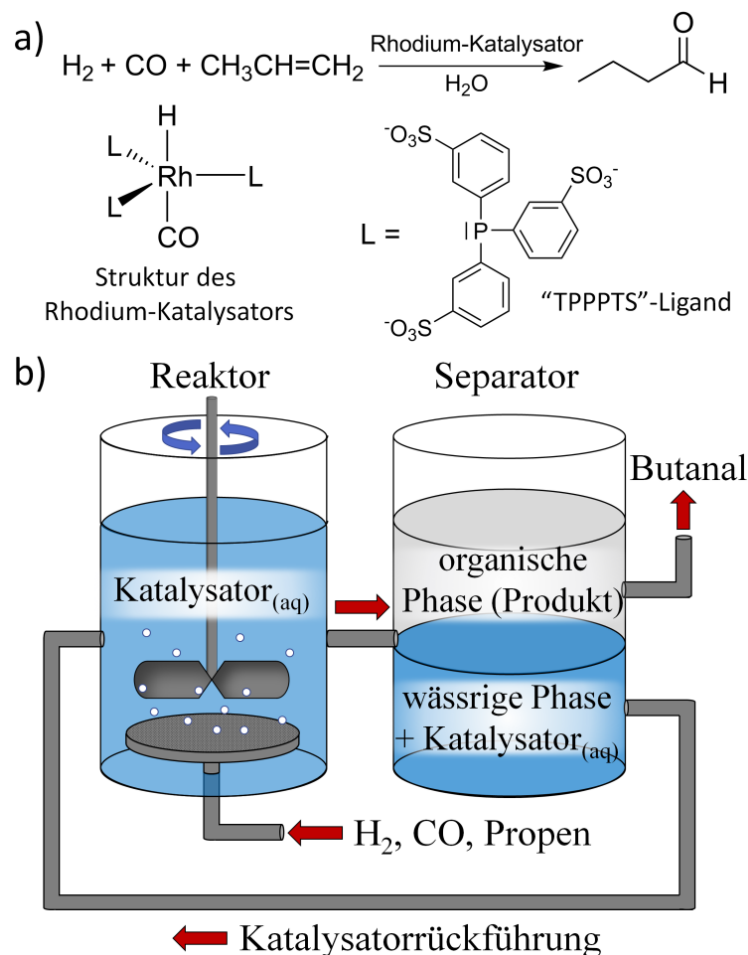


Abbildung 28: Hydroformulierung von Propen im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren. a) Reaktionsschema der Hydroformulierung und Struktur des verwendeten hydrophilen Katalysators; b) Prinzip der Abtrennung und Rückführung des Katalysators im technischen Prozess.

Da die flüssige Mehrphasenkatalyse auf Systeme mit Flüssigkeiten, die Mischungslücken aufweisen, beschränkt ist, sind die möglichen

Lösungsmittelkombinationen entsprechend stark limitiert. Überwiegend kamen in der Vergangenheit Systeme aus Wasser und einer mit diesem nicht-mischbaren organischen Phase zum Einsatz. Nachteilig für diese Kombinationen ist das deutlich limitierte Spektrum an möglichen Reaktionen, da viele organische Verbindungen eine äußerst eingeschränkte Löslichkeit in Wasser haben oder mit diesem nicht kompatibel sind (Hydrolyse durch das nukleophile, protische Wasser). Mit dem Aufkommen einer völlig neuartigen Lösemittelklasse seit Mitte der 1990er Jahre, den Ionischen Flüssigkeiten, stehen für Multiphasenreaktionen eine immense Vielzahl an neuen, gezielt steuerbaren und leistungsstarken Lösemitteln zur Verfügung^{7,96}. Ionische Flüssigkeiten sind organische Salze mit einem Schmelzpunkt von unter 100°C, wobei viele ihrer Vertreter auch bei Raumtemperatur flüssig sind, was für praktische Anwendungen am interessantesten ist. Durch ihren ionischen Aufbau zeigen sie ein breiteres Spektrum an intermolekularen Wechselwirkungen als die klassischen Vertreter der molekularen Lösemittel⁹⁷. Entsprechend ist auch ihr Phasenverhalten in Bezug auf organische Lösemittel und Wasser sehr vielseitig. Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch ihre enorme Vielseitigkeit an möglichen Kombinationen aus Anionen und Kationen aus, sodass ihr Phasenverhalten in sehr weitem Rahmen steuer- und anpassbar ist⁹⁸. Die Tendenzen des Phasenverhaltens von Ionischen Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Kombination an Anionen und Kationen ist in Abbildung 29 wiedergegeben.

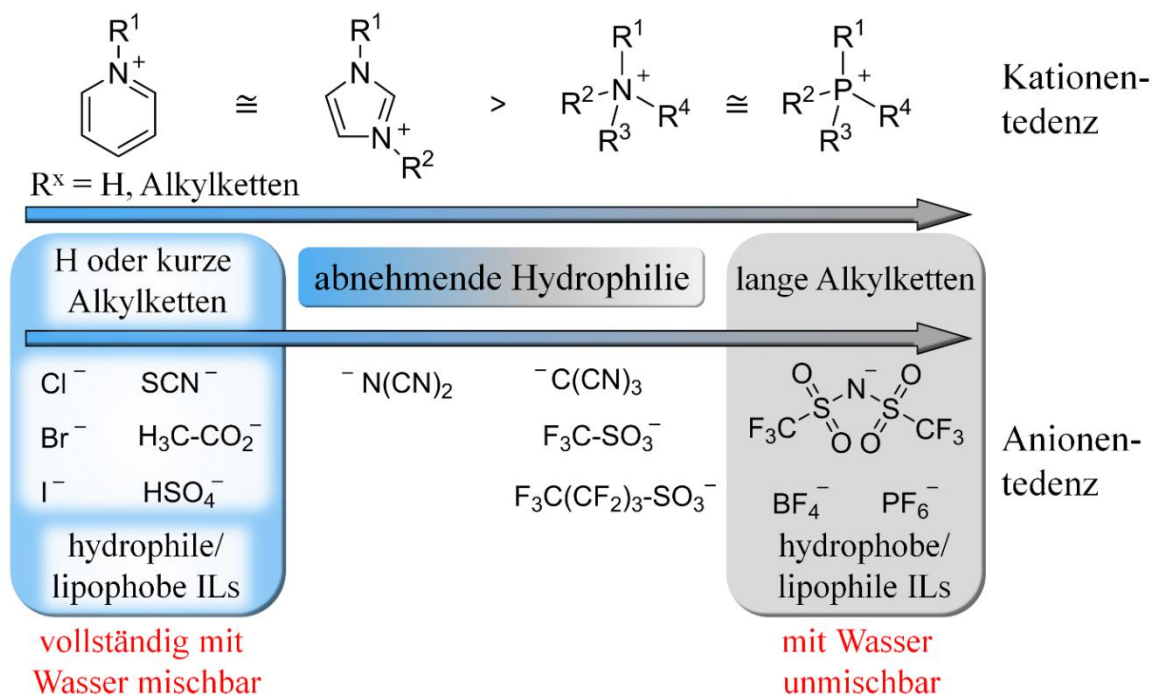


Abbildung 29: Tendenzen des Phasenverhaltens (Hydro- bzw. Lipophilie) von Ionischen Flüssigkeiten für Kationen und Anionen. Lange Alkylketten in den Kation und fluorreiche, stärker delokalisierte Anionen führen zu wasserunlöslichen Ionischen Flüssigkeiten.

Je nach Zusammensetzung können Ionische Flüssigkeiten mit Wasser vollständig mischbar sowie nicht-mischbar sein oder sie können eine (temperaturabhängige) Mischungslücke aufweisen. Das Mischverhalten von Ionischen Flüssigkeiten untereinander oder mit molekularen Lösemitteln korreliert dabei in guter Näherung mit der Polarität des Lösemittels. Dabei weisen hydrophile ILs bzw. Lösemittel eine hohe Polarität auf, hydrophobe eine niedrige. Folglich kann mit hydrophilen, aprotischen ILs (die i. d. R. aber zugleich nicht-nukleophil sind) beispielsweise ein stark polares Alternativlösemittel für Wasser gefunden werden, indem auch Reagenzien handhabbar sind, die gegen Nukleophile oder Protonierung instabil sind. Durch das in weiten Rahmen einstellbare Phasenverhalten der ILs mit Wasser und organischen Lösemitteln, ergeben sich zahlreiche neue Kombinationsmöglichkeiten für die Mehrphasenkatalyse. Ferner eröffnen sich, neben der selektiven Katalysatorimmobilisierung, zahlreiche weitere Vorteile für die Prozessführung jenseits der selektiv-steuerbaren Löseeigenschaften⁹⁹. So bieten Ionische Flüssigkeiten die Fähigkeit einen ionischen Katalysemechanismus zu unterstützen und dadurch die Effizienz der Reaktion zu erhöhen sowie die Lösemittelmenge durch die meist sehr guten Lösungseigenschaften zu reduzieren. Ionische Flüssigkeiten können z. B. mit funktionellen Gruppen, wie Säurefunktionalitäten, versehen werden, um selbst katalytisch aktiv zu sein¹⁰⁰, oder sie können chirale Zentren enthalten und so eine gewünschte Stereoselektivität induzieren¹⁰¹. Da Ionische Flüssigkeiten praktisch keinen Dampfdruck aufweisen, sind Verdampfungsverluste in die Umwelt nahezu ausgeschlossen und eine Isolierung der Produkte aus der IL-Phasen durch Destillation relativ einfach durchführbar. Desweiteren sind ILs nicht entzündbar, was die Sicherheit eines chemischen Prozesses im Vergleich zu konventionellen organischen Lösemitteln drastisch erhöht¹⁰².

6.8.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Mehrphasenkatalyse mit Ionischen Flüssigkeiten

Für das fachlich und experimentell recht anspruchsvolle Gebiet der Katalyse konnte mit der Brönsted-sauren Ionischen Flüssigkeit [BMIM][HSO₄] eine nachhaltige Alternative zur konventionell durchgeführten Veresterung gefunden werden^{103,104}. Diese Verfahrensweise bietet in zahlreichen Punkten ökologische und ökonomische Vorteile zu den verbreiteten und etablierten Verfahren. Die säurekatalysierte Veresterung ist eine der am weitesten verbreiteten, wichtigsten und bestuntersuchten Grundreaktionen in der Organischen Chemie und nutzt eine starke Säure als Katalysator für die Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol. Das Reaktionsschema der säurekatalysierten Veresterung ist in Abbildung 30 dargestellt

- Abschlussbericht -

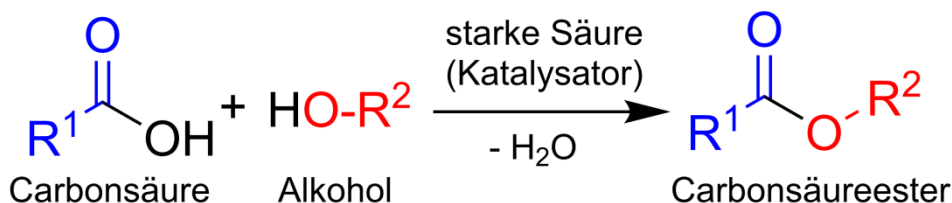


Abbildung 30: Reaktionsschema der säurekatalysierten Veresterungsreaktion.

Eine Alternative zu den häufig genutzten sehr starken Säuren, wie konzentrierter Schwefelsäure oder Toluolsulfonsäure, ist die Nutzung der Brönsted-sauren Ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat [BMIM][HSO₄], die als Anion die weniger starke Säure Hydrogensulfat enthält. Die verwendete Brönsted-saure Ionische Flüssigkeit kann sowohl von kommerziellen Anbietern bezogen werden als auch vergleichsweise einfach selbst synthetisiert werden. Die Synthese der verwendeten Ionischen Flüssigkeit ist in Abbildung 31 gezeigt.

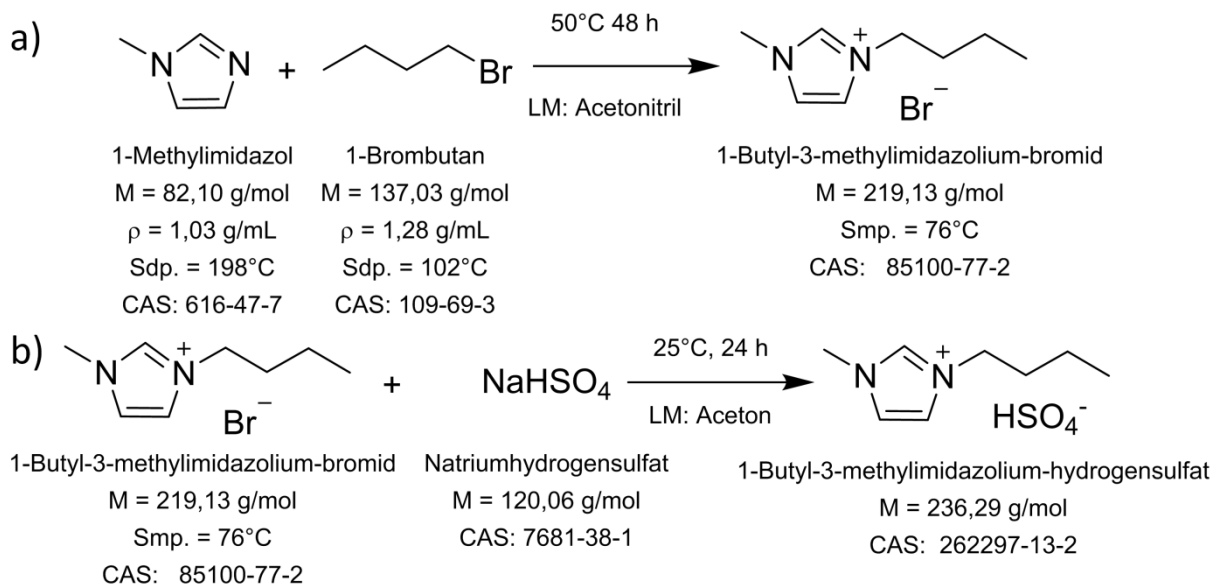


Abbildung 31: Strukturformel von 1-Butyl-3-methylimidazolium-hydrogensulfat [BMIM][HSO₄]. a) Synthese des intermediären 1-Butyl-3-methylimidazolium-bromid [BMIM][Br] und b) Anionenaustausch zur verwendeten Brönsted-sauren IL.

Die Ionische Flüssigkeit [BMIM][HSO₄] erfüllt für diese Reaktionen verschiedene Funktionen, welche bei der konventionellen Reaktionsführung von verschiedenen Reagenzien übernommen werden, was zu einem großen Anfall an Chemikalienabfall und energieintensiveren Prozessen führt. So ist die Ionische Flüssigkeit zugleich Lösemittel für die Edukte (Carbonsäure und Alkohol), (Brönsted-saurer) Katalysator und wasserentziehendes Mittel (zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts der Reaktion). Während sich die polaren Edukte und das entstandene Reaktionswasser (siehe Abbildung 32) in der Ionischen Flüssigkeit lösen, bildet der entstandene unpolare Carbonsäureester eine zweite Phase, deren Ausbildung sich im Reaktionsverlauf optisch sehr gut erfassen lässt. Daher eignen sich die

entwickelten Versuch auch für eine Einführung in das Konzept der Polarität von chemischen Verbindungen sowie das Misch- bzw. Löseverhalten von Stoffen („Gleiches löst sich in Gleichen“). Der Reaktionsverlauf der Brönsted-Säurekatalysierten Veresterung mit Hilfe der Ionischen Flüssigkeit ist in Abbildung 32 wiedergegeben.

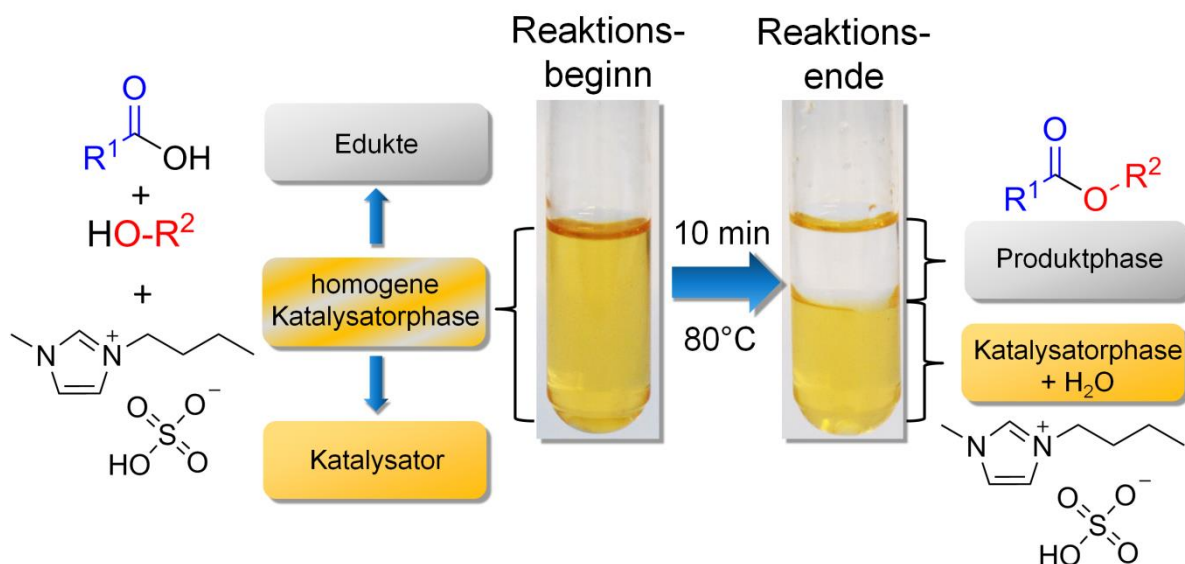


Abbildung 32: Reaktionsverlauf der Veresterungsreaktion mit der Ionischen Flüssigkeit $[BMIM][HSO_4]$ unter Ausbildung einer zweiten Produktphase, die mit der Katalysatorphase nicht mischbar ist.

Für den Schüler- und Demonstrationsversuch wurden verschiedene Edukte untersucht und entsprechend den Kombinationen gewählt, welche die bekanntesten Gerüche ergaben. Zu der sehr guten optischen Beobachtbarkeit des Versuches kommen die charakteristischen, an Früchte erinnernden Gerüche der entstandene Ester hinzu, welche die erfolgreiche Durchführung der Reaktion anzeigen. Im Rahmen eines Schüler- oder Demonstrationsversuches eignen sich die vorgestellten Versuche besonders, da sie eine sehr einfache Verfolgung des Reaktionsverlaufes ohne Aufarbeitung und komplexere instrumentelle Verfahren ermöglichen. Die Strukturformeln, Ausbeuten und Gerüche der auf diese Weise synthetisierten Carbonsäureester sind in Abbildung 33 zusammengefasst. Nach Beendung der Reaktion lässt sich die Produktphase einfach abpipettieren oder –dekantieren. Die untere Phase ist die Ionische Flüssigkeit mit Reaktionswasser. Durch einfache Trocknung im Vakuum kann diese regeneriert und in weiteren Versuchen erneut eingesetzt werden, wodurch die erfolgreiche Rezyklierung aufgezeigt wird.

- Abschlussbericht -

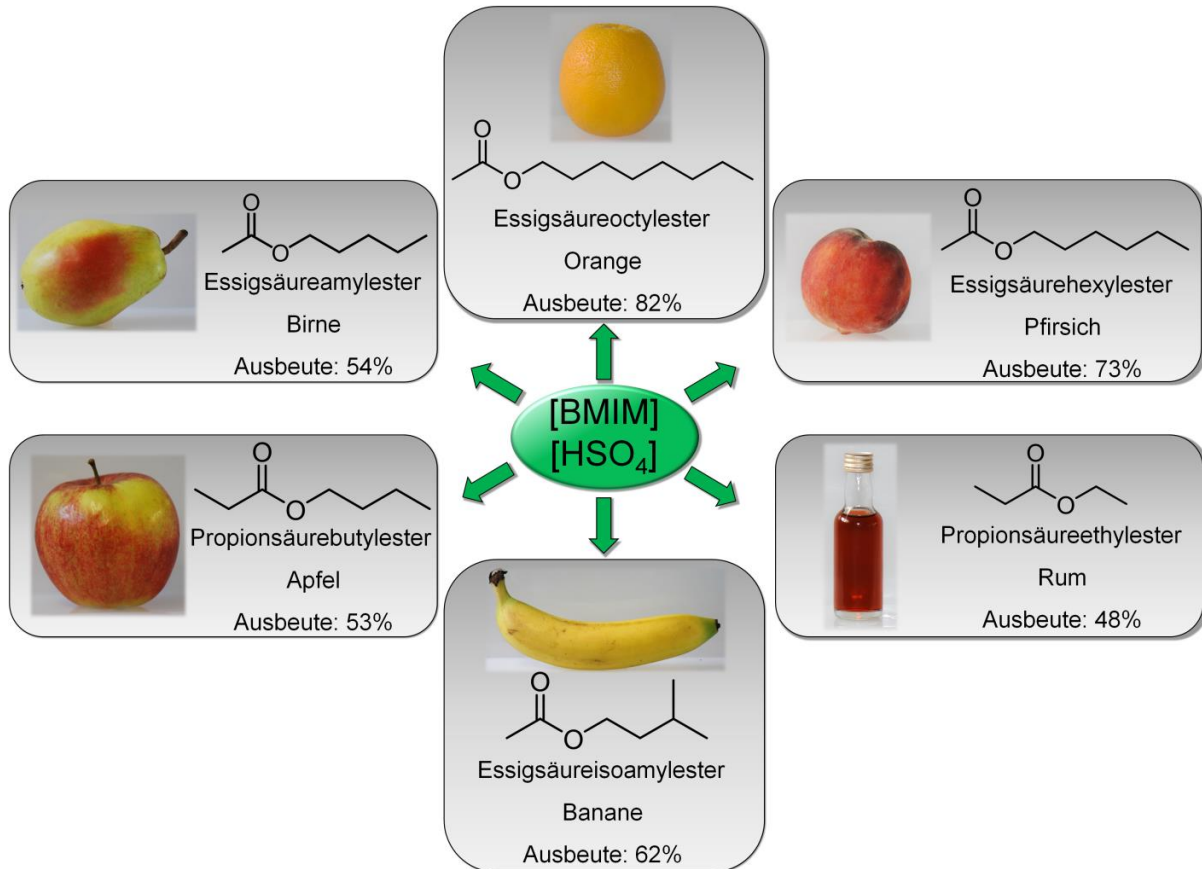


Abbildung 33: Strukturformeln der mit Hilfe der IL erzeugten Carbonsäureester, deren charakteristische Gerüche und Ausbeuten nach 30 Minuten im Wasserbad bei 80°C.

Durch die Reaktionsführung mit dem Einsatz der Ionischen Flüssigkeit ergeben sich zahlreiche Vorteile gegenüber den konventionellen Reaktionsführungen, die differenziert in Tabelle 4 dargelegt sind. Insbesondere die Rezyklierbarkeit und der kombinierte Nutzen der Ionischen Flüssigkeit stellen dabei wichtige ökologische und ökonomische Vorteile dar. Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

Tabelle 4: Vergleich der konventionell durchgeführten Veresterungsreaktion mit der Reaktion unter Einsatz der multifunktionalen Ionischen Flüssigkeit [BMIM][HSO₄].

	konventionelle Veresterungsreaktion	mit Einsatz der vorgestellten IL	ökologische und ökonomische Vorteile
Lösemitteleinsatz	Meist chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Toluol	Kein zusätzliches Lösemittel benötigt	Einsparung von Chemikalien und Abfall
Aufreinigung der Produkte	Abtrennung über energieintensive Verfahren (Destillation) und/oder Extraktion mit Lösemitteln	Einfaches Abdekantieren	Einsparung von Energie, Chemikalien und Zeit
Verbleib des Katalysators	Keine Rückgewinnung praktikabel; muss neutralisiert und entsorgt werden	Rückgewinnung mit der Ionischen Flüssigkeit	Einsparung von Chemikalien und Abfall
Rückgewinnung von Lösemittel	Schwierig, wird in der Regel nicht durchgeführt	Vollständige Rückgewinnung der IL durch Abdekantieren und Trocknen	Einsparung von Chemikalien und Abfall
Katalysator-Selektivität	Nebenreaktionen wie Wagner-Meerwein-Umlagerung, Veresterung etc. durch sehr starke Säure	Weniger Nebenreaktionen durch Einsatz weniger starker Säure	Höhere Ausbeuten/ saubere Produkte/ Aufreinigung einfacher
Sicherheit	Gefährdung durch meist leicht entzündliche, gesundheitsgefährdende Lösemittel, Einsatz sehr starker Säuren	IL ist nicht entzündlich und hat äußerst geringen Dampfdruck (keine Exposition über Atemwege)	Erhöhte Sicherheit und verringerte Gesundheitsbelastung
Umweltexposition	Durch verdampfende Lösemittel nahezu unvermeidlich	Keine Exposition, da kein Verdampfen der IL und i.d.R. vollständige Rückgewinnung und Wiedereinsatz	Kein Eintrag in die Umwelt

6.9 Bearbeitung des Arbeitspaketes AP 4: Urban-Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektronik-Schrott

6.9.1 Grundlagen der Versuche der Metallextraktion mit Ionischen Flüssigkeiten mit Fokus auf Neodym

Das Konzept der Rückgewinnung von Rohstoffen aus anthropogenen Quellen wird unter Begriffen wie „Urban Mining“ oder „Technospheric Mining“ als mögliche Lösung der sich immer weiter verschlechternden Versorgungslage mit Rohstoffen, vor allem Metallen, diskutiert. Begründet sind die Versorgungsengpässe bei den Erzen und die damit einhergehenden immer weiter steigenden Preise in dem fortschreitenden Abbau der gut zugänglichen natürlichen Lagerstätten und den weltweit steigenden Lebensstandards, welche die Nachfrage erhöhen. Beim Urban Mining wird der Mensch nicht nur als Verbraucher, sondern auch als Produzent von Rohstoffen angesehen. Einige Konzepte der Rohstoffrückgewinnung aus zivilisatorischen Quellen werden schon seit einigen Jahrzehnten praktiziert und die weitere Nutzung in Rezyklierungen von weiteren Rohstoffen gilt als überaus erstrebenswert. Damit soll den Problemen der verknappenden Ressourcen, des Klimawandels und der entstehenden Versorgungsengpässe entgegen gewirkt werden. Dabei werden insbesondere Metalle, die naturgemäß nicht zu den erneuerbaren Quellen zählen, für die Rückgewinnung favorisiert¹⁰⁵. Die üblicherweise für die Metallgewinnung und -rückgewinnung standardmäßig angewendeten metallurgischen Verfahren sind die Pyro-, Hydro- oder Elektrometallurgie. Die Pyrometallurgie nutzt verschiedene thermische Verfahren zur Aufreinigung und Abtrennung von Metallen und ist durch die hohen Schmelzpunkte der Metalle entsprechend energieintensiv. Bei der Hydrometallurgie werden verschiedene nasschemische Verfahren, wie Extraktion oder Flotation genutzt, was entsprechend mehr Chemikalien, aber merklich weniger Energie benötigt. Als Unterkategorie der Hydrometallurgie kann die selektive Extraktion von Metallionen aus einer gemischten Lösung mit einem Lösemittel angesehen werden. Dabei macht man sich unterschiedliche Löslichkeit bzw. die unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten der zu trennenden Metallionen in einem flüssigen Mehrphasensystem zu Nutze¹⁰⁶. Elektrometallurgischen Verfahren nutzen dagegen elektrothermische oder elektrolytische Prozess wie die Schmelzfluss-elektrolyse. Angewendet wird dieses Verfahren vor allem zur Herstellung von Alkali- und Erdalkalimetallen sowie von Elektrostahl. Zu den aus dem Alltag bekannten Verfahren des Urban Minings zählen z.B. die Rückgewinnung von Altmetallen aus Schrott und Bleiakkumulatoren (deren Rückgewinnung annähernd quantitativ ist), die Umwandlung von Bauschutt in neue Materialien oder die erneute Nutzung von Glas, Papier und einigen Kunststoffen.

Das für starke Permanentmagnete in zahlreichen High-Tech-Anwendungen benötigte Neodym ist sowohl ein in der Versorgung kritisches, als auch gleichzeitig ein technisch-essentielles Element. Dennoch findet aktuell nahezu keine Rückgewinnung statt¹⁰⁷. Die Neodym-Eisen-Bor-Magnete (NdFeB-Magnete) sind

auch in einigen für eine nachhaltige Entwicklung bzw. Stromversorgung essentiellen Technologien, vor allem Windkraftanlagen, integriert. Entsprechend ist die ausreichende Verfügbarkeit von Neodym auch für die Energiewende in Deutschland von hoher Bedeutung. In der Bundesrepublik beträgt die Rückgewinnungsquote für Seltenerden derzeit lediglich etwa 1%, da es an geeigneten Methoden der Rückgewinnung mangelt^{108,109}. Die Entwicklung effizienter Rückgewinnungsmethoden ist daher überaus hilfreich, um die weitere Versorgung mit Seltenerden sicherzustellen bzw. Probleme mit Versorgungsengpässen abzumildern. Bereits bei der Herstellung und Weiterverarbeitung gehen 20-30% dieses magnetischen Materials verloren und werden nicht wiederverwertet¹¹⁰. Auch würden mit effizienter Rezyklierung die mit dem bergmännischen Abbau einhergehenden Probleme des hohen Aufwands für die Gewinnung und der hohen Umweltbelastung entschärft. Effiziente Rückgewinnung von Seltenerden ist daher aus verschiedenen ökologischen, ökonomischen und politischen Gründen wünschenswert. Vor allem die vergleichsweise hohe Neodym-Konzentration und die relativ definierte Zusammensetzung der NdFeB-Magnete macht die Rückgewinnung aus den verbreiteten Permanentmagneten sehr attraktiv. Derzeit befinden sich verschiedene Verfahren zur Neodym-Rezyklierung im Entwicklungsstadium¹¹¹. Die in NdFeB-Magneten verwendete Legierung hat die Zusammensetzung $Nd_2Fe_{14}B$ und wird zur Herstellung der Permanentmagneten als feinkristalline Strukturen in einem Press- und Sinterprozess verarbeitet. Durch ein angelegtes externes Magnetfeld kommt es zu einer isotropen Kristallausrichtung, wodurch Magnete mit hoher magnetischer Anisotropie erhalten werden. Aus Gründen des Korrosionsschutzes und zur Erhöhung der Entmagnetisierungstemperaturen werden die Magnete noch mit kleineren Mengen anderer Seltenerdelemente, wie Dysprosium oder Terbium, legiert. Die meisten handelsüblichen NdFeB-Magnete werden außerdem noch mit einer Schutzschicht aus Nickel überzogen, die für die bekannte metallisch glänzende Oberfläche verantwortlich ist. Seltener kommen auch Polymere, wie Epoxide oder elementares Gold als inerte Schutzschicht zum Einsatz. In Abbildung 34 ist die Zusammensetzung eines kommerziell erhältlichen Neodym-Eisen-Bor-Magneten gezeigt.

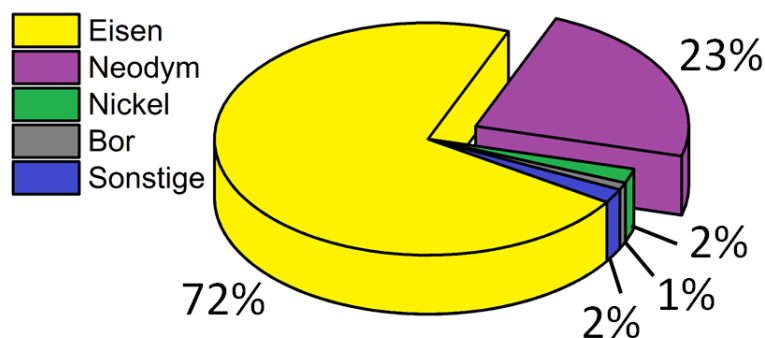


Abbildung 34: Massenanteile der Bestandteile eines handelsüblichen Neodym-Eisen-Bor-Magnets.

Erschwert wird die Neodymrückgewinnung durch die Zugabe von anderen Seltenerden, Kupfer oder Aluminium sowie den Resten von Nickel¹⁰⁹. Etwas geringere Magnetfeldstärken können mit Permanentmagneten aus Samarium-Cobalt-Legierungen erreicht werden, die aber höhere Entmagnetisierungstemperaturen aufweisen. Diese haben zwar, vor allem durch die hohen Kosten von Samarium, eine geringere wirtschaftliche Bedeutung, sind aber ebenfalls sehr attraktiv für die Rückgewinnung von kostspieligen Seltenerden durch hydrometallurgische Verfahren. Neben ausgedienten Permanentmagneten existieren dabei auch einige weitere anthropogene Quellen für Seltenerden, die allerdings in der Regel deutlich geringere Gehälter aufweisen^{112,113}.

Die Hydrometallurgie als nasschemischer, industriell weit verbreiteter Prozess zur Abtrennung von Metallionen bietet gegenüber anderen metallurgischen Verfahren vor allem die Vorteile des geringen Energieeinsatzes und der guten Kontrollierbarkeit. Sie lässt sich z.B. in Form von flüssig-flüssig Extraktionen auch kontinuierlich betreiben und benötigt nur eine vergleichsweise einfache Ausstattung¹¹⁴. Dies macht sie zu einem ökologisch und ökonomisch interessanten Prozess, der sich sehr gut steuern und mit gängigen analytischen Methoden verfolgen lässt. So lassen sich hydrometallurgische Prozesse zum Beispiel durch Art und Konzentration der Extraktionsmittel, Zusammensetzung von wässriger und organischer Phase, pH-Wert, Temperatur etc. steuern¹¹⁵. Konventionelle flüssig-flüssig Extraktionen benötigen wasserunlösliche und entsprechend unpolare organische Lösemittel, wie z.B. Alkane, chlorierte Kohlenwasserstoffe oder Diethylether. Die verwendeten organischen Lösemittel sind daher in der Regel flüchtig, entzündlich und/oder giftig. Dies zieht daher große Probleme mit der Sicherheit und dem Umwelteintrag dieser Verfahren nach sich. Die Nachteile, die sich für die flüssig-flüssig Extraktion mit klassischen molekularen Lösemitteln ergeben, könnten mit neuen umweltfreundlicheren Verfahren auf Basis von Ionischen Flüssigkeiten eliminiert werden¹¹⁶. ILs zeichnen sich durch eine einzigartige Kombination an Eigenschaften aus, die sie zu idealen Kandidaten für den Einsatz in flüssig-flüssig-Extraktionen macht. Dazu zählen in erster Linie die immensen Möglichkeiten der Anpassung durch die Diversität und Funktionalisierbarkeit dieser Lösemittelklasse. So kann zum Beispiel die Mischbarkeit mit verschiedenen organischen Lösemittel und Wasser durch Variation der Alkylkettenlänge, Anbringung funktioneller Gruppen und der Wahl der Anionen dieser „Designer Lösemittel“ gezielt eingestellt werden (vergleiche auch Kapitel Abschnitt 6.8 zum Phasenverhalten von Ionischen Flüssigkeiten). Vor allem interessant erscheinen Mischungen aus lipophiler Ionischer Flüssigkeit und wässriger Phase mit oberer kritischer Mischungstemperatur¹¹⁷. Dadurch lässt sich die kinetische Limitierung der Diffusion über eine Phasengrenze durch Heizen über die Mischtemperatur aufheben (sodass eine homogene Mischung vorliegt), gleichzeitig aber eine einfache Abtrennung der beiden Phasen nach anschließendem Abkühlen bewerkstelligen. Dadurch können Ionische Flüssigkeiten in flüssig-flüssig-Extraktionen einen multifunktionellen Nutzen, z.B. als Löse- und Extraktionsmittel wahrnehmen, wodurch der Chemikalieneinsatz bei Extraktionen verringert wird. Ist

die Ionische Flüssigkeit als zweite Phase sowohl das Extraktions- als auch das Lösemittel, hat das den Vorteil dass sehr hohe Konzentrationen von Metallionen extrahiert werden können. Mit ausgeklügelter Anpassung an den Extraktionsprozess lassen sich meist auch einzelne Metallionen aus gemischten Metallsalzlösungen selektiv abtrennen und rückgewinnen¹¹⁸. Dies kann auch weitere Zusätze, wie große Mengen an verdünnten Säuren oder Basen, die derzeit industriell verwendet werden, zumindest zum Teil, überflüssig machen. Dadurch würde auch der Aufwand für die kostenintensive Nachbehandlung von Abwässern reduziert werden¹¹⁹. Ionische Flüssigkeiten sind in der Regel thermisch, chemisch und elektrochemisch sehr stabil, sodass die sich sehr verlustarm zurückgewinnen lassen, wodurch wiederum Chemikalien eingespart werden⁷. Durch die hohe elektrochemische Stabilität ist auch die direkte elektrochemische Abscheidung von Metallen aus Ionischen Flüssigkeiten einfach zu bewerkstelligen¹²⁰. Ermöglicht wird dies durch die intrinsische Leitfähigkeit und das meist breite elektrochemische Fenster der Ionischen Flüssigkeiten. Darüber hinaus verfügen Ionische Flüssigkeiten über einen vernachlässigbaren Dampfdruck, was Evaporation in die Umwelt ausschließt und außerdem den Prozess sicherer macht, da Unfälle durch Entflammen oder Explosion des Lösemittels ausgeschlossen werden¹²¹. Langfristiges Ziel der Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten sind weniger chemikalien- und energieintensive Extraktionsprozesse in Kombination mit der Verringerung von Schwermetallemissionen. Gegenstand aktueller Forschung ist weiterhin eine Optimierung hinsichtlich Umweltverträglichkeit und Toxizität. So sind beispielsweise biologisch abbaubare ILs unter anderem auf der Basis von Amino- und Fettsäuren bereits bekannt^{11,122}. Neben Neodym sind auch andere Seltenerden mit Ionischen Flüssigkeiten selektiv extrahier- und rückgewinnbar. So wurde beispielsweise das Lösen und Extrahieren von verschiedenen Seltenerden aus Leuchtmitteln bereits demonstriert¹²³. Aber auch Hauptgruppenmetalle wie Indium können mit ILs durch Extraktion unerwünschter Metallbeimengungen aufgereinigt werden¹²⁴. Eines der potentiellen Einsatzgebiete ist die Aufarbeitung der sehr kostspieligen und wirtschaftlich überaus bedeutenden Platinmetalle und der inneren Übergangsmetalle¹¹⁹ sowie die Trennung bzw. Aufarbeitung von Metallen aus Batterien¹²⁵. Auch der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten zur Extraktion von Kernbrennstoffen ist durch ihre steuerbaren Eigenschaften, radiolytische Stabilität und erweiterten Möglichkeiten ein vielversprechendes Forschungsgebiet¹²⁶. Darüber hinaus erscheint auch die Metallextraktion aus belasteten Abwässern unter Zuhilfenahme von ILs als ein vielversprechendes Einsatzgebiet^{117,127}.

6.9.2 Praktische Umsetzung der Versuche zur Extraktion von Neodym mit Ionischen Flüssigkeiten

In diesen einfachen und anschaulichen Schüler- und Demonstrationsversuchen wurde die selektive Extraktion von Eisen aus einer Eisen-Neodym-Lösung mit Hilfe einer stark hydrophoben bzw. lipophilen Ionischen Flüssigkeit gezeigt¹²⁸. Dazu kann entweder ein kleiner, handelsüblicher Neodym-Eisen-Bor-Magnet aufgelöst und mit der IL behandelt werden oder einfach eine Lösung der beiden Chloridsalze entsprechend der Konzentration eines aufgelösten Magneten genutzt werden¹²⁹. Die Entfernung des Eisens kann einfach optisch verfolgt werden, da es im Laufe der Reaktion zur Bildung von zwei unterschiedlich gefärbten Phasen kommt. Zuerst wird jedoch ein Modellsystem mit einer etwas höheren Neodymkonzentration vorgestellt. Dadurch ist die Färbung der Neodymlösung nach der Extraktion für die Lernenden besser zu erkennen und das Prinzip der Extraktion bzw. deren Ablauf wird einfacher nachvollziehbar. Alternativ wird auch ein Modellsystem zur Trennung einer Eisen-Kupfer-Lösung besprochen. Diese Versuche können als Ersatz für das vergleichsweise kostspielige Neodym(III)-chlorid oder ergänzend durchgeführt werden.

Für die Versuche wird die stark lipophile IL Trihexyltetradecylphosphonium-chlorid, kurz $[P_{66614}][Cl]$ als kombiniertes Löse- und Extraktionsmittel eingesetzt. Die Struktur der Ionischen Flüssigkeit und die Funktion der einzelnen aufbauenden Fragmente sind in Abbildung 35 gezeigt.

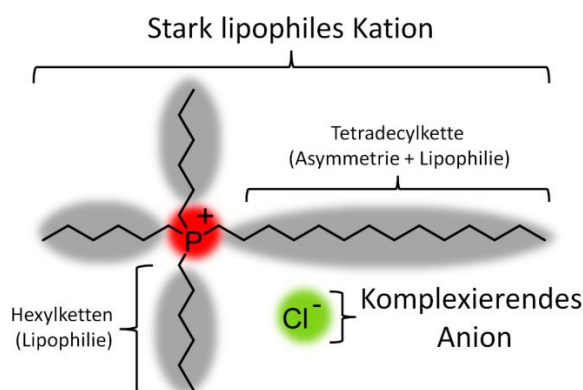


Abbildung 35: Strukturformel der verwendeten Ionischen Flüssigkeit $[P_{66614}][Cl]$ und Erklärung der Funktionen der einzelnen Strukturmodule.

An einem Phosphoniumzentrum befinden sich drei Alkylketten mit einer Länge von 6 C-Atomen (Hexyl-Kette) sowie eine mit einer Länge von 14 C-Atomen (Tetradecyl-Kette). Das Anion ist das Chlorid, welches sich durch sein freies, lokalisiertes Elektronenpaar zum Ausbilden von Komplexen eignet. Die Verwendung eines unsymmetrischen Substitutionsmusters dient der Herabsetzung des Schmelzpunktes (siehe auch Erläuterungen in Abschnitt 5.1.2), weshalb diese IL bei Raumtemperatur als Flüssigkeit vorliegt. Diese Ionische Flüssigkeit zählt aufgrund der einfachen

industriellen Synthese zu den preisgünstigsten Ionischen Flüssigkeiten auf dem Markt und wird unter anderem unter dem Handelsnamen „CYPHOS IL 101“ vertrieben. Das verwendete $[P_{66614}][Cl]$ weist eine sehr hohe Affinität für Eisen auf (und für viele andere Metalle, die Chlorokomplexe bilden). Dabei basiert die Extraktion auf dem Anionenaustausch von dem Chlorid der IL gegen das Tetrachloroferrat $[FeCl_4]^-$, aus der wässrigen Lösung. Die maximale Eisenbeladung beträgt etwa 83 g/L, was einem fast vollständigen Austausch von Cl^- gegen $FeCl_4^-$ entspricht¹³⁰. Da eine Extraktion bzw. Komplexierung von Neodym nicht favorisiert wird, ist die IL geeignet zur Entfernung von Eisen aus einer wässrigen, salzsaurer Lösung von $NdCl_3$ und $FeCl_3$. Um die IL in weiteren Versuchen wiederverwenden zu können, wird sie nach der Extraktion mit dem Chelatkomplexbilder Ethylendiamintetraacetat (EDTA) von Eisen befreit. Als Alternative, insbesondere für die Durchführung als Schülerversuch, kann statt konzentrierter Salzsäure auch Kochsalz als Chloridquelle dienen. Entsprechend kann dann mit verdünnter Salzsäure zum Ansäuern gearbeitet werden. Zusätzlich ist es zweckmäßig, die IL in Ethylacetat zu lösen. Die Handhabung wird dann durch Herabsetzung der Viskosität stark vereinfacht, es wird auch weniger IL benötigt und die Extraktion verläuft schneller, sodass sich dieser Versuchsteil vor allem eignet, wenn wenig Zeit zur Verfügung steht. Am einfachsten gestalten sich das Abmessen und der Transfer der viskosen IL mit Einwegspritzen oder Transferpipetten. Prinzipiell kann diese IL auch zur Trennung von anderer Metallionen in Lösung, wie $Co(II)$ und $Ni(II)$ genutzt werden¹³¹. Für die Versuche wurden entweder selbst angesetzte Lösungen von Neodym(III)- und Eisen(III)-chlorid (entsprechend den Hauptbestandteilen der NeFeB-Magnete), aufgelöste Neodym-Magnete sowie ein Modellsystem aus Kupfer(II)- und Eisen(III)-chlorid untersucht. Das Schema der Extraktion ist in Abbildung 36 gezeigt.

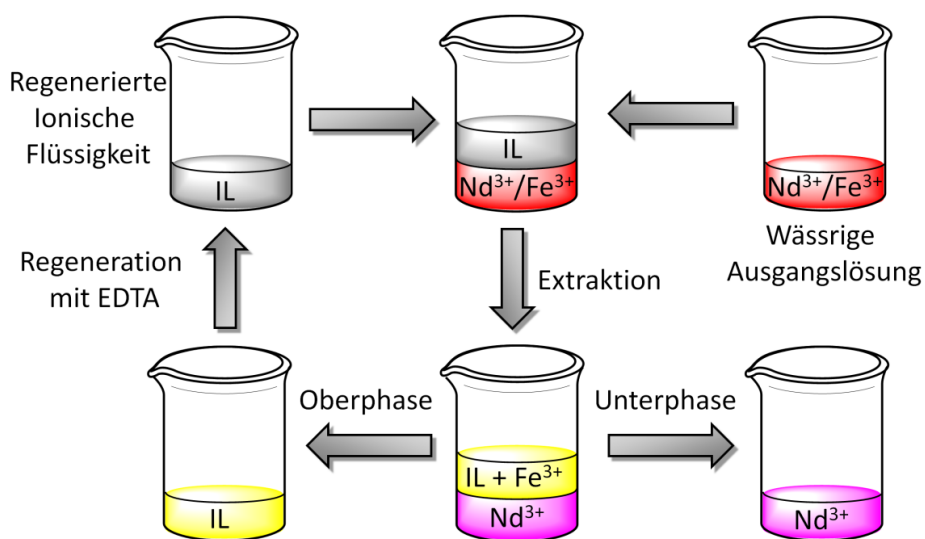


Abbildung 36: Schema der Extraktion von Eisen aus einer Lösung von Neodym(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid als Modellsystem für die Auftrennung aus einem Neodym-Eisen-Bor-Magneten.

Die in der Lösung vorhandenen Eisen(III)-Ionen bilden unter den sauren Bedingungen den Tetrachloroferrat-Komplex $[\text{FeCl}_4]$, welcher gegen das Chlorid-Anion der verwendeten Ionischen Flüssigkeit austauscht, wodurch das Eisen aus der wässrigen Lösung extrahiert wird. Die Neodym-Ionen werden dagegen nicht extrahiert und verbleiben in der wässrigen Lösung. Der Verlauf der Extraktion ist in Abbildung 37 gezeigt.

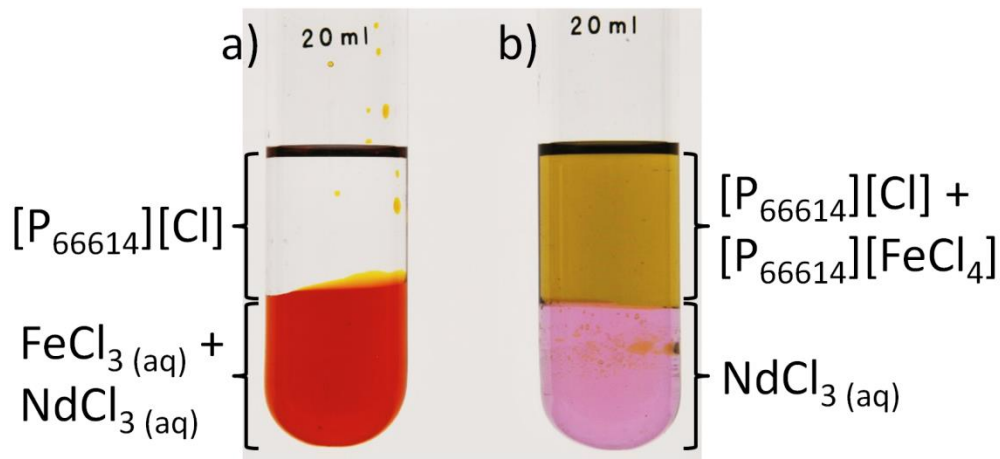


Abbildung 37: Die Lösung von Neodym(III)-chlorid und Eisen(III)-chlorid im zeitlichen Verlauf der Extraktion; a) Vor der Reaktion hat die wässrige Unterphase eine intensiv rote Färbung und die Ionische Flüssigkeit ist nahezu farblos; b) Nach der Extraktion mit der Ionischen Flüssigkeit hat die wässrige Unterphase einen violetten (charakteristisch für Neodym Ionen), die Oberphase einen gelben Farbton (resultierend von der $[\text{FeCl}_4]$ -Spezies) angenommen.

Während des Waschens mit Wasser nimmt die IL eine zunehmend rötliche Färbung an, und wässrige Phase nimmt einen schwachen Gelbton an. Beim mehrfachen Waschen mit EDTA-Lösung nimmt die Ionische Flüssigkeit wieder ihre ursprüngliche Färbung an. Die IL ist nun verlustfrei regeneriert und kann für weitere Versuche eingesetzt werden (Rezyklierung). Alternativ zur Extraktion von Eisen(III)-Ionen aus einer $\text{Nd}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ wurde auch ein Versuch zur Trennung eines $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ entwickelt. Dieser basiert auf den gleichen Prinzipien, und der Verlauf der Trennung ist optisch ebenfalls sehr gut verfolgbar. Die Färbung der Separaten und gemischten Lösungen dieser Metallionen ist in Abbildung 38 gezeigt.



Abbildung 38: Färbung der Lösungen von Kupfer(II)-chlorid, Eisen (III)-chlorid, sowie deren Mischung nach dem Prinzip der additiven Farbmischung.

Weitere theoretische Hintergründe zu den Versuchen sowie die Details der Versuchsvorschriften zu den Versuchsreihen können der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) entnommen werden.

7. Veröffentlichung in einer internationalen didaktischen Fachzeitschrift mit „Open Access“

Um die Ergebnisse dieses Projektes auch einem internationalen Publikum zugänglich zu machen, wurde eine Veröffentlichung in einer internationalen, didaktischen peer-review Fachzeitschrift angefertigt. Diese beinhaltet eine Kombination der Arbeitspakete T 2.1 („Auflösen von Cellulose in Ionischer Flüssigkeit und Spinnen von Fäden“) und T 2.3 („Polymere aus Lignin“). Dabei sollen gleich drei Nachhaltigkeitsaspekte und die sich ergebenden synergistischen Effekte in didaktisch-reduzierten Versuchen aufgezeigt werden. Diese beinhalten:

1. Die Erschließung und Nutzung von nachwachsenden Rohstoffquellen.
2. Einsparung von Energie und Chemikalien und Erhöhung der Sicherheit bei der Verarbeitung von Biopolymeren mit Ionischen Flüssigkeiten.
3. Stoffliche Nutzung von Lignin zur Herstellung von biologisch-abbaubaren, erdölunabhängigen Polymeren ausgehend von Lignin gelöst in Ionischen Flüssigkeiten.

Die einzelnen Punkte wurden bereits umfangreich in Abschnitt 6.5 und Abschnitt 6.7 erläutert, sodass hier auf diese verwiesen werden soll. Die Veröffentlichung ist unter der DOI: 10.12691/wjce-5-5-3 abrufbar (D. Rauber, M. Conrad, J. Huwer, H. Natter, R. Hempelmann, Demonstrating Sustainable Biomass Utilization and Processing

Using Ionic Liquids – An Introduction to Undergraduate Chemistry Laboratories, *World Journal of Chemical Education*, **2017**, 5(5), 158-163.)

8. Eingliederung der Versuche in das Programm des Schülerlabor NanoBioLab der Universität des Saarlandes.

Eine Auswahl der in diesem Projekt erarbeiteten Schülerversuche wurde im Rahmen der Staatsexamensarbeit von Herrn Alexander Fuxius in das Routineprogramm des Schülerlabores NanoBioLab der Universität des Saarlandes eingegliedert. Dadurch können Schülerinnen und Schüler die Vorteile von Ionischen Flüssigkeiten für eine nachhaltige Entwicklung selbst experimentell kennenlernen. Darüber hinaus werden in den Versuchen natürlich auch das allgemeine naturwissenschaftliche Experimentieren, sowie grundlegende chemische und physikalische Eigenschaften, Gesetze und Vorgänge vermittelt. Die ausgewählten Versuche sollten in relativ kurzer Zeit durchführbar sein und dabei möglichst einfach und anschaulich die Vorteile von Ionischen Flüssigkeiten und umweltfreundlichen Technologien, die auf dieser Substanzklasse basieren, aufzeigen. Als besonders geeignet wurden die Arbeitspakete T 1.1 („Superkondensator“), T 1.3 („Dual-Li-Ionen-Batterie“) 1.4 („Organische Photozelle nach Grätzel“) sowie AP 3 („Katalyse“) befunden, da diese relativ kostengünstig und einfach durchgeführt werden können. Dazu wurden im Rahmen der Staatsexamensarbeit von Herrn Fuxius separate Arbeitsblätter mit Anweisungen für Schülerinnen und Schüler sowie für die didaktischen Fachkräfte ausformuliert und entsprechende Experimentalkisten zusammengestellt. Nach der Erprobung der Experimente im NanoBioLab wurden die Ergebnisse ausgewertet. Die ausgewerteten Experimente sollen noch in einer nationalen didaktischen Fachzeitschrift veröffentlicht werden.

9. Öffentlichkeitsarbeit/ Vorstellung der Ergebnisse

Neben der Entwicklung und Erprobung neuartiger Schülerversuche mit Ionischen Flüssigkeiten war eines der Projektziele, Fachlehrkräfte über den relativ neuen Bereich der Ionischen Flüssigkeiten zu informieren, damit sie dieses Fachwissen an ihre Schülerinnen und Schüler in praktischen Versuchen weitergeben können. Entsprechend wurde eine Reihe von Veröffentlichungen in nationalen und internationalen Fachzeitschriften, sowie für das Netzwerk der Schülerlabore MINT-Nachhaltigkeitsbildung angefertigt. Mit der bereits geschilderten Problematik der Einstellung des angedachten nationalen Publikationsorgans „Praxis der Naturwissenschaften – Chemie in der Schule“ bedurfte es jedoch leider einer grundlegenden Überarbeitung der Veröffentlichungen, bevor diese in Form der Buchveröffentlichung (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, Lernort Labor - Bundesverband der Schülerlabore e.V, ISBN: 9-783946-709046) einem Publikum aus didaktischen Fachkräften zugänglich gemacht werden konnte. Daneben wurden das Projekt und seine Ergebnisse auf verschiedenen Fachtagungen in Form von Posterpräsentationen den didaktischen Fachkräften vorgestellt. Einige ausgewählte Poster sind dem Anhang angefügt.

10. Fazit

Im Rahmen dieses von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Projektes wurden zu den im Antrag vorgesehenen Arbeitspaketen erfolgreich neue, didaktisch reduzierte Versuche mit Ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Dazu wurden zu jedem Arbeitspaket Versuchsreihen bzw. mehrere Teilversuche ausgearbeitet. Dadurch können die verschiedenen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten und deren Vorteile für nachhaltige Technologien den experimentierenden Schülerinnen und Schülern besser und vermittelt werden. Konkret wurden das Arbeitspaket AP 1 „Energierrelevante Elektrochemie“ mit den Teilpaketen T 1.1 „Superkondensator“, T 1.3 „Dual-Li-Ionen-Batterie“, T 1.4 „Organische Photozelle nach Grätzel“, das Arbeitspaket AP 2 „Nachwachsende Rohstoffe“ mit den Teilpaketen T 2.1 „Auflösen von Cellulose in Ionischen Flüssigkeiten und Spinnen von Fäden“, T 2.2 „Elektrochemische Spaltung von Lignin zur Vanillin-Darstellung“ und T 2.3 „Polymere aus Lignin“, sowie die Arbeitspakete AP 3 „Katalyse“ und AP 4 „Urban Mining - Rückgewinnung von Wertstoffen aus Elektronik-Schrott“ erfolgreich bearbeitet. Lediglich Versuche für das Teilprojekt T 1.2 „Redox-Fluss-Batterie“ konnten, aufgrund von verschiedenen Schwierigkeiten bei der Umsetzung, nicht erfolgreich umgesetzt werden. Die entwickelten Versuche kombinieren eine aktuelle Themen- und Problemstellung mit Aspekten der Nachhaltigkeit und Grundlagen der MINT-Fächer bzw. Laborarbeit. Durch die Gestaltung in einzelne Versuchsreihen bzw. Teilversuche mit verschiedenen Gesichtspunkten, sind die Versuche individuell an

die finanziellen, didaktischen und zeitlichen Möglichkeiten von Schule und Schülerlabor anpassbar. Auch der Einsatz in anderen Bereichen, wie beispielsweise bei „Jugend forscht e.V.“, in der „Chemie AG“ einer Schule oder einführenden Hochschulpraktika, ist denkbar. Die entwickelten Versuche verstehen sich als eine Einführung in das didaktisch nahezu unbehandelte Thema „Ionische Flüssigkeiten“ und das wenig behandelte Thema „Nachhaltige Chemie“ und können ggf. noch erweitert oder modifiziert werden. Durch die aktuelle Themen- und Problemstellung und das selbstständige Experimentieren soll die Motivation der Schülerinnen und Schülern zum Durchführen der Versuche gesteigert und für umweltbewussteres Handeln sensibilisiert werden. Ein Teil der Versuche wurde in Zusammenarbeit mit Lehramtskandidaten in deren Staatsexamensarbeiten entwickelt. Daraus entstanden die Abschlussarbeiten „Forschendes Experimentieren im Schülerlabor zur MINT-Nachhaltigkeitsbildung am Beispiel von Ionischen Flüssigkeiten“, vorgelegt von Alexander Fuxius sowie „Ionische Flüssigkeiten als Medium für nachwachsende Rohstoffe“, vorgelegt von Michael Conrad an der Universität des Saarlandes in Zusammenarbeit mit dem Schülerlabor NanoBioLab. Die Ergebnisse des Projektes wurden in verschiedenen nationalen und internationalen Fachzeitschriften für Didaktik der Chemie veröffentlicht sowie auf verschiedenen Tagungen in Form von Posterpräsentationen vorgestellt. Ferner wurden einige der entwickelten Versuche in das Angebot des Schülerlabors NanoBioLab integriert und bereits erfolgreich mit Schülerinnen und Schülern durchgeführt. Auch wurden einige der Versuche auf Veranstaltungen zur Lehrerfortbildung angeboten, um diese über die aktuellen Erkenntnisse aus der fachwissenschaftlichen Forschung zu informieren. Die Gesamtheit der entwickelten Versuche ist in Buchform (Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter, Rolf Hempelmann, Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor, ISBN: 9-783946-709046) veröffentlicht.

6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Pellowiska, R. Handel, H. J. Bader, A. Flint, Ionische Flüssigkeiten im Schulunterricht, *CHEMKON.*, **2014**, 21, 117–122. DOI: 10.1002/ckon.201410225.
- [2] A. Stark, D. Ott, D. Kralisch, G. Kreisel, B. Ondruschka, Ionic Liquids and Green Chemistry: A Lab Experiment, *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 196–201. DOI: 10.1021/ed8000396.
- [3] C. L. Williamson, K. E. Maly, S. L. MacNeil, Synthesis of Imidazolium Room-Temperature Ionic Liquids: A Follow-Up to the Procedure of Dzyuba, Kollar, and Sabnis, *J. Chem. Educ.*, **2013**, 90, 799–801. DOI: 10.1021/ed300369m.
- [4] R. Giernoth, Task-Specific Ionic Liquids, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2010**, 49, 2834–2839. DOI: 10.1002/anie.200905981.
- [5] S. Lee, Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications, *Chem. Commun.*, **2006**, 1049. DOI: 10.1039/b514140k.
- [6] J. Rudolph, Die chemische Industrie als Innovationsmotor für den Klimaschutz, *Chemie Ing. Tech.*, **2006**, 78, 381–388. DOI: 10.1002/cite.200500202.
- [7] P. Wasserscheid, T. Welton, Eds., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**.
- [8] R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *Green Chem.*, **2003**, 5, 361. DOI: 10.1039/b304400a.
- [9] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodríguez, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 151, 268–273. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.10.079.
- [10] K. M. Docherty, C. F. Kulpa, Jr., Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids, *Green Chem.*, **2005**, 7, 185. DOI: 10.1039/b419172b.
- [11] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, Toxicity of Ionic Liquids, *CLEAN – Soil, Air, Water.*, **2007**, 35, 42–48. DOI: 10.1002/clen.200600015.
- [12] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 301–312. DOI: 10.1039/B918763B.
- [13] P. A. J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **2000**.
- [14] L. Chen, G. E. Mullen, M. Le Roch, C. G. Cassity, N. Gouault, H. Y. Fadamiro, R. E. Barletta, R. A. O'Brien, R. E. Sykora, A. C. Stenson, K. N. West, H. E. Horne, J. M. Hendrich, K. R. Xiang, J. H. Davis, On the Formation of a Protic Ionic Liquid in Nature, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2014**, 53, 11762–11765. DOI: 10.1002/anie.201404402.
- [15] A. Jordan, N. Gathergood, Biodegradation of ionic liquids – a critical review, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 8200–8237. DOI: 10.1039/C5CS00444F.
- [16] N. Gathergood, M. T. Garcia, P. J. Scammells, Biodegradable ionic liquids: Part I. Concept, preliminary targets and evaluation, *Green Chem.*, **2004**, 6, 166. DOI: 10.1039/b315270g.
- [17] C. J. Clarke, W.-C. Tu, O. Levers, A. Bröhl, J. P. Hallett, Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes, *Chem. Rev.*, **2018**, acs.chemrev.7b00571. DOI: 10.1021/acs.chemrev.7b00571.
- [18] A. Balducci, R. Dugas, P. L. Taberna, P. Simon, D. Plée, M. Mastragostino, S.

- Passerini, High temperature carbon–carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte, *J. Power Sources.*, **2007**, 165, 922–927. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.048.
- [19] A. Eftekhari, Supercapacitors utilising ionic liquids, *Energy Storage Mater.*, **2017**, 9, 47–69. DOI: 10.1016/j.ensm.2017.06.009.
- [20] D. Weingarh, V. Presser, Elektrochemische Energiespeicherung mit Superkondensatoren, *PdN - ChiS.*, **2014**, 7, 16–21.
- [21] A. Brandt, S. Pohlmann, A. Varzi, A. Balducci, S. Passerini, Ionic liquids in supercapacitors, *MRS Bull.*, **2013**, 38, 554–559. DOI: 10.1557/mrs.2013.151.
- [22] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, 7, 232–250. DOI: 10.1039/c3ee42099j.
- [23] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications, *Electrochim. Acta.*, **2004**, 49, 3603–3611. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.030.
- [24] V. L. Martins, A. J. R. Rennie, R. M. Torresi, P. J. Hall, Ionic liquids containing tricyanomethanide anions: physicochemical characterisation and performance as electrochemical double-layer capacitor electrolytes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, 19, 16867–16874. DOI: 10.1039/C7CP03377J.
- [25] A. Lewandowski, M. Galiński, Carbon–ionic liquid double-layer capacitors, *J. Phys. Chem. Solids.*, **2004**, 65, 281–286. DOI: 10.1016/j.jpics.2003.09.009.
- [26] W. Wang, Q. Luo, B. Li, X. Wei, L. Li, Z. Yang, Recent Progress in Redox Flow Battery Research and Development, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 970–986. DOI: 10.1002/adfm.201200694.
- [27] P. Alotto, M. Guarnieri, F. Moro, Redox flow batteries for the storage of renewable energy: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 29, 325–335. DOI: 10.1016/j.rser.2013.08.001.
- [28] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, Q. Liu, Redox flow batteries: a review, *J. Appl. Electrochem.*, **2011**, 41, 1137–1164. DOI: 10.1007/s10800-011-0348-2.
- [29] A. Ejigu, P. A. Greatorex-Davies, D. A. Walsh, Room temperature ionic liquid electrolytes for redox flow batteries, *Electrochem. commun.*, **2015**, 54, 55–59. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.01.016.
- [30] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori, C. T. J. Low, Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, 30, 254–270. DOI: 10.1016/j.rser.2013.10.004.
- [31] J. Novotny, D. Quarthal, M. Oetken, Farbspiel in Redoxflussbatterien, *Nachrichten aus der Chemie.*, **2017**, 65, 672–675. DOI: 10.1002/nadc.20174062468.
- [32] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today.*, **2015**, 18, 252–264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [33] I. Osada, H. de Vries, B. Scrosati, S. Passerini, Ionic-Liquid-Based Polymer Electrolytes for Battery Applications, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2016**, 55, 500–513. DOI: 10.1002/anie.201504971.
- [34] M. Hasselmann, D. Quarthal, M. Oetken, Der Dual-Carbon-Akkumulator als stationärer Energiespeicher, *PdN - ChiS.*, **2015**, 8, 22–29.

- [35] A. Balducci, Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries, *Top. Curr. Chem.*, **2017**, 375, 20. DOI: 10.1007/s41061-017-0109-8.
- [36] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources.*, **2006**, 162, 658–662. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.077.
- [37] D. M. Piper, T. Evans, K. Leung, T. Watkins, J. Olson, S. C. Kim, S. S. Han, V. Bhat, K. H. Oh, D. A. Buttry, S.-H. Lee, Stable silicon-ionic liquid interface for next-generation lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6230. DOI: 10.1038/ncomms7230.
- [38] H.-T. Kim, O. M. Kwon, J. Mun, S. M. Oh, T. Yim, Y. G. Kim, Novel Pyrrolinium-based Ionic Liquids for Lithium Ion Batteries: Effect of the Cation on Physicochemical and Electrochemical Properties, *Electrochim. Acta.*, **2017**, 240, 267–276. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.04.078.
- [39] H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]⁻, *J. Power Sources.*, **2006**, 160, 1308–1313. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.018.
- [40] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh, K. Zaghib, Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance, *J. Power Sources.*, **2010**, 195, 845–852. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.056.
- [41] M. Hasselmann, M. Oetken, Elektrische Energie aus dem Kohlenstoffsandwich Lithium-Ionen-Akkumulatoren auf Basis redoxamphoterer Graphitintercalations-Elektroden, *CHEMKON.*, **2011**, 18, 160–172. DOI: 10.1002/ckon.201110161.
- [42] P. Wasserscheid, Ionische Flüssigkeiten: Innovative Lösungsmittel für die Zweiphasenkatalyse, *Chem. unserer Zeit.*, **2003**, 37, 52–63. DOI: 10.1002/ciuz.200390006.
- [43] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources.*, **2009**, 194, 601–609. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- [44] H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, Z. Ogumi, Electrochemical intercalation of lithium into a natural graphite anode in quaternary ammonium-based ionic liquid electrolytes, *Carbon N. Y.*, **2006**, 44, 203–210. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.07.038.
- [45] B. O'Regan, M. Grätzel, A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature.*, **1991**, 353, 737–740. DOI: 10.1038/353737a0.
- [46] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 6595–6663. DOI: 10.1021/cr900356p.
- [47] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **2003**, 4, 145–153. DOI: 10.1016/S1389-5567(03)00026-1.
- [48] H. Lin, J. Peng, V. Suryanarayanan, D. Velayutham, K. Ho, Perfluoro anion based binary and ternary ionic liquids as electrolytes for dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources.*, **2016**, 311, 167–174. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.029.
- [49] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, E. Palomares, L. Otero, D. Kuang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Correlation between Photovoltaic Performance and Impedance Spectroscopy of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. C.*, **2007**, 111, 6550–6560. DOI: 10.1021/jp066178a.
- [50] S. Denizalti, A. K. Ali, Ç. Ela, M. Ekmekci, S. Erten-Ela, Dye-sensitized solar cells

- using ionic liquids as redox mediator, *Chem. Phys. Lett.*, **2018**, 691, 373–378. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.11.035.
- [51] J. Landmann, J. A. P. Sprenger, P. T. Hennig, R. Bertermann, M. Grüne, F. Würthner, N. V. Ignat'ev, M. Finze, Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions: Building Blocks for Low-Viscosity Ionic Liquids, *Chem. - A Eur. J.*, **2018**, 24, 508–508. DOI: 10.1002/chem.201704533.
- [52] F. Hermanutz, F. Gähr, E. Uerdingen, F. Meister, B. Kosan, New Developments in Dissolving and Processing of Cellulose in Ionic Liquids, *Macromol. Symp.*, **2008**, 262, 23–27. DOI: 10.1002/masy.200850203.
- [53] H.-P. Fink, H. Ebeling, W. Vorweg, Technologien der Cellulose- und Stärkeverarbeitung, *Chemie Ing. Tech.*, **2009**, 81, 1757–1766. DOI: 10.1002/cite.200900082.
- [54] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 6712–6728. DOI: 10.1021/cr9001947.
- [55] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Dissolution of Cellose with Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 4974–4975. DOI: 10.1021/ja025790m.
- [56] B. Kosan, C. Michels, F. Meister, Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids, *Cellulose.*, **2008**, 15, 59–66. DOI: 10.1007/s10570-007-9160-x.
- [57] Y. Li, J. Wang, X. Liu, S. Zhang, Towards a molecular understanding of cellulose dissolution in ionic liquids: anion/cation effect, synergistic mechanism and physicochemical aspects, *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 4027–4043. DOI: 10.1039/C7SC05392D.
- [58] A. Michud, M. Tanttu, S. Asaadi, Y. Ma, E. Netti, P. Kääriäinen, A. Persson, A. Berntsson, M. Hummel, H. Sixta, Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell, *Text. Res. J.*, **2016**, 86, 543–552. DOI: 10.1177/0040517515591774.
- [59] J. Zhang, J. Wu, J. Yu, X. Zhang, J. He, J. Zhang, Application of ionic liquids for dissolving cellulose and fabricating cellulose-based materials: state of the art and future trends, *Mater. Chem. Front.*, **2017**, 1, 1273–1290. DOI: 10.1039/C6QM00348F.
- [60] M. Isik, H. Sardon, D. Mecerreyes, Ionic Liquids and Cellulose: Dissolution, Chemical Modification and Preparation of New Cellulosic Materials, *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 15, 11922–11940. DOI: 10.3390/ijms150711922.
- [61] J. M. Spörl, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser, Biopolymere aus ionischen Flüssigkeiten verarbeiten, *Nachrichten aus der Chemie.*, **2017**, 65, 998–1003. DOI: 10.1002/nadc.20174058531.
- [62] M. B. Turner, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Production of Bioactive Cellulose Films Reconstituted from Ionic Liquids, *Biomacromolecules.*, **2004**, 5, 1379–1384. DOI: 10.1021/bm049748q.
- [63] J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals, *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 3552–3599. DOI: 10.1021/cr900354u.
- [64] M. Lauberts, O. Sevastyanova, J. Ponomarenko, T. Dizhbite, G. Dobeles, A. Volperts, L. Lauberte, G. Telysheva, Fractionation of technical lignin with ionic liquids as a method for improving purity and antioxidant activity, *Ind. Crops Prod.*, **2017**, 95, 512–520. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.11.004.
- [65] E. Reichert, R. Wintringer, D. A. Volmer, R. Hempelmann, Electro-catalytic oxidative cleavage of lignin in a protic ionic liquid, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 5214.

DOI: 10.1039/c2cp23596j.

- [66] G. Chatel, R. D. Rogers, Review: Oxidation of Lignin Using Ionic Liquids—An Innovative Strategy To Produce Renewable Chemicals, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 322–339. DOI: 10.1021/sc4004086.
- [67] B. Bawareth, D. Di Marino, T. A. Nijhuis, M. Wessling, Unravelling Electrochemical Lignin Depolymerization, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2018**, 6, 7565–7573. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00335.
- [68] W. E. S. Hart, J. B. Harper, L. Aldous, The effect of changing the components of an ionic liquid upon the solubility of lignin, *Green Chem.*, **2015**, 17, 214–218. DOI: 10.1039/C4GC01888E.
- [69] R. Prado, X. Erdocia, J. Labidi, Lignin extraction and purification with ionic liquids, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2013**, 88, 1248–1257. DOI: 10.1002/jctb.3965.
- [70] D. Rauber, T. K. F. Dier, D. A. Volmer, R. Hempelmann, Electrochemical Lignin Degradation in Ionic Liquids on Ternary Mixed Metal Electrodes, *Z. Phys. Chem.* DOI: 10.1515/zpch-2017-0951.
- [71] E. Achinivu, Protic Ionic Liquids for Lignin Extraction—A Lignin Characterization Study, *Int. J. Mol. Sci.*, **2018**, 19, 428. DOI: 10.3390/ijms19020428.
- [72] A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Welton, Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids, *Green Chem.*, **2013**, 15, 550. DOI: 10.1039/c2gc36364j.
- [73] Q. Zhang, J. Hu, D.-J. Lee, Pretreatment of biomass using ionic liquids: Research updates, *Renew. Energy.*, **2017**, 111, 77–84. DOI: 10.1016/j.renene.2017.03.093.
- [74] T. K. F. Dier, D. Rauber, D. Durneata, R. Hempelmann, D. A. Volmer, Sustainable Electrochemical Depolymerization of Lignin in Reusable Ionic Liquids, *Sci. Rep.*, **2017**, 7, 5041. DOI: 10.1038/s41598-017-05316-x.
- [75] T. K. F. Dier, K. Egele, V. Fossog, R. Hempelmann, D. A. Volmer, Enhanced Mass Defect Filtering To Simplify and Classify Complex Mixtures of Lignin Degradation Products, *Anal. Chem.*, **2016**, 88, 1328–1335. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b03790.
- [76] D. Schmitt, C. Regenbrecht, M. Hartmer, F. Stecker, S. R. Waldvogel, Highly selective generation of vanillin by anodic degradation of lignin: a combined approach of electrochemistry and product isolation by adsorption, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, 11, 473–480. DOI: 10.3762/bjoc.11.53.
- [77] B. M. Upton, A. M. Kasko, Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 2275–2306. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00345.
- [78] W. O. S. Doherty, P. Mousavioun, C. M. Fellows, Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers, *Ind. Crops Prod.*, **2011**, 33, 259–276. DOI: 10.1016/j.indcrop.2010.10.022.
- [79] V. K. Thakur, M. K. Thakur, P. Raghavan, M. R. Kessler, Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2, 1072–1092. DOI: 10.1021/sc500087z.
- [80] A. Stark, Ionic liquids in the biorefinery: a critical assessment of their potential, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 19–32. DOI: 10.1039/C0EE00246A.
- [81] W. Keim, Multiphase catalysis and its potential in catalytic processes: the story of biphasic homogeneous catalysis, *Green Chem.*, **2003**, 5, 105–111. DOI: 10.1039/b300138p.
- [82] R. A. Sheldon, Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art,

- Green Chem.*, **2005**, 7, 267. DOI: 10.1039/b418069k.
- [83] R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2007**.
- [84] B. Cornils, Neue Wege der homogenen Zweiphasenkatalyse, *Angew. Chemie.*, **1995**, 107, 1709–1711. DOI: 10.1002/ange.19951071506.
- [85] Y. Qiao, W. Ma, N. Theyssen, C. Chen, Z. Hou, Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications, *Chem. Rev.*, **2017**, 117, 6881–6928. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00652.
- [86] G. Cevasco, C. Chiappe, Are ionic liquids a proper solution to current environmental challenges?, *Green Chem.*, **2014**, 16, 2375. DOI: 10.1039/c3gc42096e.
- [87] J. Hagen, Ed., *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany, **1996**.
- [88] F. Schüth, Heterogene Katalyse. Schlüsseltechnologie der chemischen Industrie, *Chemie unserer Zeit.*, **2006**, 40, 92–103. DOI: 10.1002/ciuz.200600374.
- [89] M. Röper, Homogene Katalyse in der Chemischen Industrie. Selektivität, Aktivität und Standzeit, *Chemie unserer Zeit*, **2006**, 40, 126–135, DOI: 10.1002/ciuz.200600373. yse in der Chemischen Industrie. Selektivität, Aktivität und Standzeit, *Chemie unserer Zeit.*, **2006**, 40, 126–135. DOI: 10.1002/ciuz.200600373.
- [90] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, 1. Auflage., **2008**.
- [91] M. J. Muldoon, Modern multiphase catalysis: new developments in the separation of homogeneous catalysts, *Dalt. Trans.*, **2010**, 39, 337–348. DOI: 10.1039/B916861N.
- [92] B. Cornils, W. A. Herrmann, I. T. Horvth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, Eds., *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [93] C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils, Aqueous biphasic catalysis: Ruhrchemie/Rhône-Poulenc oxo process, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, 221, 219–225. DOI: 10.1016/S0926-860X(01)00791-8.
- [94] J. Hibbel, E. Wiebus, B. Cornils, 75 Jahre Hydroformylierung - Oxoreaktoren und Oxoanlagen der Ruhrchemie AG und der Oxea GmbH von 1938 bis 2013, *Chemie Ing. Tech.*, **2013**, 85, 1853–1871. DOI: 10.1002/cite.201300098.
- [95] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [96] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, Catalysis in Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2615–2665. DOI: 10.1021/cr050948h.
- [97] K. Francesca, M. Ray, in *Alternative Solvents for Green Chemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, Second Edi., **2013**, p. 175–209. DOI: 10.1039/9781849736824-00175.
- [98] P. T. Anastas, Ed., *Green Solvents: Ionic Liquids, Volume 6*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [99] P. Wasserscheid, W. Keim, Ionic Liquids—New “Solutions” for Transition Metal Catalysis, *Angew. Chemie.*, **2000**, 39, 3772–3789. DOI: 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5.
- [100] A. S. Amarasekara, Acidic Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 6133–6183. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00763.

- [101] C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaquevent, A.-C. Gaumont, Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis, *Tetrahedron: Asymmetry.*, **2005**, 16, 3921–3945. DOI: 10.1016/j.tetasy.2005.10.026.
- [102] J. F. Brennecke, E. J. Maginn, Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing, *AIChE J.*, **2001**, 47, 2384–2389. DOI: 10.1002/aic.690471102.
- [103] T. L. Greaves, C. J. Drummond, Protic ionic liquids: Properties and applications, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 206–237. DOI: 10.1021/cr068040u.
- [104] J. Fraga-Dubreuil, K. Bourahla, M. Rahmouni, J. P. Bazureau, J. Hamelin, Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media, *Catal. Commun.*, **2002**, 3, 185–190. DOI: 10.1016/S1566-7367(02)00087-0.
- [105] Z. Sun, Y. Xiao, H. Agterhuis, J. Sietsma, Y. Yang, Recycling of metals from urban mines – a strategic evaluation, *J. Clean. Prod.*, **2016**, 112, 2977–2987. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.10.116.
- [106] N. K. Batchu, K. Binnemans, Effect of the diluent on the solvent extraction of neodymium(III) by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA), *Hydrometallurgy.*, **2018**, 177, 146–151. DOI: 10.1016/j.hydromet.2018.03.012.
- [107] B. K. Reck, T. E. Graedel, Challenges in Metal Recycling, *Science (80-.)*, **2012**, 337, 690–695. DOI: 10.1126/science.1217501.
- [108] D. Lohmann, N. Podbregar, *Im Fokus: Bodenschätze*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [109] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 51, 1–22. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- [110] D. Schüler, M. Buchert, R. Liu, S. Dittrich, C. Merz, Study on Rare Earths and Their Recycling, *Öko-Institut eV, Abschlussbericht*.
- [111] Y. Yang, A. Walton, R. Sheridan, K. Güth, R. Gauß, O. Gutfleisch, M. Buchert, B.-M. Steenari, T. Van Gerven, P. T. Jones, K. Binnemans, REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, 3, 122–149. DOI: 10.1007/s40831-016-0090-4.
- [112] N. Johansson, J. Krook, M. Eklund, B. Berglund, An integrated review of concepts and initiatives for mining the technosphere: towards a new taxonomy, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 55, 35–44. DOI: 10.1016/j.jclepro.2012.04.007.
- [113] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Pontikes, Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review, *J. Clean. Prod.*, **2015**, 99, 17–38. DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.02.089.
- [114] S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans, An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids, *Green Chem.*, **2012**, 14, 1657. DOI: 10.1039/c2gc35246j.
- [115] M. Gras, N. Papaiconomou, N. Schaeffer, E. Chainet, F. Tedjar, J. A. P. Coutinho, I. Billard, Ionic-Liquid-Based Acidic Aqueous Biphasic Systems for Simultaneous Leaching and Extraction of Metallic Ions, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2018**, 57, 1563–1566. DOI: 10.1002/anie.201711068.
- [116] K. Binnemans, P. T. Jones, Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy, *J. Sustain. Metall.*, **2017**, 3, 570–600. DOI: 10.1007/s40831-017-0128-2.

- [117] A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, L. J. Lozano, S. Sánchez, J. I. Moreno, C. Godínez, Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data.*, **2010**, 55, 605–608. DOI: 10.1021/je9005008.
- [118] D. Parmentier, S. J. Metz, M. C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts, *Green Chem.*, **2013**, 15, 205–209. DOI: 10.1039/C2GC36458A.
- [119] A. P. Abbott, G. Frisch, J. Hartley, K. S. Ryder, Processing of metals and metal oxides using ionic liquids, *Green Chem.*, **2011**, 13, 471. DOI: 10.1039/c0gc00716a.
- [120] H. Kondo, M. Matsumiya, K. Tsunashima, S. Kodama, Investigation of Oxidation State of the Electrodeposited Neodymium Metal Related with the Water Content of Phosphonium Ionic Liquids, *ECS Trans.*, **2013**, 50, 529–538. DOI: 10.1149/05011.0529ecst.
- [121] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, C. Lee, Application of Ionic Liquids in Hydrometallurgy, *Int. J. Mol. Sci.*, **2014**, 15, 15320–15343. DOI: 10.3390/ijms150915320.
- [122] J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, B. Jastorff, Design of Sustainable Chemical Products - The Example of Ionic Liquids, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 2183–2206. DOI: 10.1021/cr050942s.
- [123] D. Dupont, K. Binnemans, Rare-earth recycling using a functionalized ionic liquid for the selective dissolution and revalorization of Y₂O₃:Eu³⁺ from lamp phosphor waste, *Green Chem.*, **2015**, 17, 856–868. DOI: 10.1039/C4GC02107J.
- [124] C. Deferm, J. Luyten, H. Oosterhof, J. Franssaer, K. Binnemans, Purification of crude In(OH)₃ using the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Green Chem.*, **2018**, 412–424. DOI: 10.1039/C7GC02958F.
- [125] D. Depuydt, A. Van den Bossche, W. Dehaen, K. Binnemans, Metal extraction with a short-chain imidazolium nitrate ionic liquid, *Chem. Commun.*, **2017**, 53, 5271–5274. DOI: 10.1039/C7CC01685A.
- [126] X. Sun, H. Luo, S. Dai, Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2100–2128. DOI: 10.1021/cr200193x.
- [127] L. Fischer, T. Falta, G. Koellensperger, A. Stojanovic, D. Kogelnig, M. Galanski, R. Krachler, B. K. Keppler, S. Hann, Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water, *Water Res.*, **2011**, 45, 4601–4614. DOI: 10.1016/j.watres.2011.06.011.
- [128] T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert, K. Binnemans, Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling, *Green Chem.*, **2013**, 15, 919. DOI: 10.1039/c3gc40198g.
- [129] A. Rout, K. Binnemans, Separation of rare earths from transition metals by liquid–liquid extraction from a molten salt hydrate to an ionic liquid phase, *Dalt. Trans.*, **2014**, 43, 3186–3195. DOI: 10.1039/C3DT52541D.
- [130] L. Cui, F. Cheng, J. Zhou, Behaviors and Mechanism of Iron Extraction from Chloride Solutions Using Undiluted Cyphos IL 101, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 7534–7542. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b01546.
- [131] B. Onghena, S. Valgaeren, T. Vander Hoogerstraete, K. Binnemans, Cobalt(II)/nickel(II) separation from sulfate media by solvent extraction with an

undiluted quaternary phosphonium ionic liquid, *RSC Adv.*, **2017**, 7, 35992–35999.
DOI: 10.1039/C7RA04753C.

7. Anhang

- I. Veröffentlichung in: MINT-Nachhaltigkeitsbildung in Schülerlaboren – Lernen für die Gestaltung einer zukunftsfähigen Gesellschaft, Lernort Labor – Bundesverband der Schülerlabore e.V., ISBN: 978-3-946709-02-2
- II. Posterpräsentation auf der Jahrestagung der „Fachgruppe Nachhaltige Chemie“, Aachen, 17.-19. September, 2018.
- III. Posterpräsentation auf der „MINT-Nachhaltigkeitsbildung“-Tagung, Osnabrück, 24. November, 2017.
- IV. 1. Posterpräsentation auf der 11. „LeLa-Jahrestagung“, Saarbrücken, 13.-15. März, 2016.
- V. 2. Posterpräsentation auf der 11. „LeLa-Jahrestagung, Saarbrücken“, 13.-15. März, 2016.

Anhang I:

NanoBioLab

Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten

In dieser Versuchsreihe lernen die Schülerinnen und Schüler ein alternatives, umweltfreundliches Verfahren zur Verspinnung von Cellulose mittels Ionischer Flüssigkeiten kennen. Dazu führen die jungen Experimentatoren in einer variabel gestaltbaren und einfach gehaltenen Serie von Experimenten einen nachhaltigen Verarbeitungsprozess von Cellulose selbst durch. Die Schüler können die Isolierung von Cellulose aus Holzspänen selbst durchführen und die gewonnene Cellulose durch direktes Auflösen in Ionischen Flüssigkeiten und Spinnen in ein Wasserbad anschaulich selbst erleben. Dabei liegt der Schwerpunkt des Verfahrens auf dessen ökologischen, ökonomischen und sozialen Vorteilen. Durch diesen innovativen Produktionsprozess könnte eine nachhaltigere Entwicklung in der Produktion von Materialien auf Basis des nachwachsenden und umweltfreundlichen Rohstoffes Cellulose ermöglicht werden. Die hier vorgestellten Experimente leisten somit einen wichtigen Beitrag zur Förderung einer MINT-Umweltbildung der Schülerinnen und Schüler.

Ionische Flüssigkeiten als umweltfreundliche Lösemittel für nachwachsende Rohstoffe

Ionische Flüssigkeiten sind eine relativ neuartige Klasse von Lösungsmitteln, bestehend aus Anionen und organischen Kationen mit einem sehr niedrigen Schmelzpunkt (häufig und erstrebenswert sind Schmelzpunkte unter Raumtemperatur), die sich durch ihre einzigartige Eigenschaftenkombination auszeichnet. Hierzu zählen ein vernachlässigbarer Dampfdruck, welcher Verdampfungsverluste, Inhalation und Freisetzung in die Umwelt über die Gasphase ausschließt, sowie die daraus resultierende Nichtbrennbarkeit, die Ionische Flüssigkeiten

zu sehr sicheren Lösemitteln macht. Darüber hinaus zeigen sie eine hohe chemische und thermische Stabilität und ein einstellbares Löseverhalten gegenüber organischen Lösemitteln sowie Wasser, was Rückgewinnung und Wiedereinsatz einfach möglich macht und damit hilft Chemikalien und Energie einzusparen. Auch weitere Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten sind in weitem Rahmen auf das Einsatzgebiet maßschneiderbar. So kann die Leistung von chemischen Prozessen optimiert und Ressourcen geschont oder gar komplett neue Verfahrensmöglichkeiten eröffnet werden. Entsprechend ist diese Lösemittelklasse in den letzten beiden Jahrzehnten in den Fokus der wissenschaftlichen Forschung in den unterschiedlichsten Fachdisziplinen gerückt, wobei eine Vielzahl der Untersuchungen aus o.g. Gründen auf Anwendungen mit Nachhaltigkeitsbezug liegt. Cellulose ist das am häufigsten vorkommende natürliche Polymer und zeichnet sich durch eine ausgesprochene Vielseitigkeit seiner Anwendungen aus, wovon die



Abb. 1: Ionische Flüssigkeiten als neuartige und umweltfreundliche Lösemittel.

EXPERIMENT

Herstellung von Textilien und Papier nur einige Beispiele aus der Alltagswelt der Schüler/innen darstellen. Die Nutzung von Cellulose als industriell bedeutender, biologisch abbaubarer Rohstoff aus nachwachsenden Quellen ist daher von hoher Relevanz für eine Nachhaltige Entwicklung, sowohl für die direkte Verarbeitung als auch als Basis für die erdölunabhängige Herstellung von Chemikalien. Die größte Verbreitung als technischer Prozess zur Celluloseverarbeitung ist derzeit noch immer das Viskoseverfahren, welches Cellulose durch Derivatbildung mittels des leichtflüchtigen und leichtentzündlichen sowie giftigen Kohlenstoffdisulfids (CS_2) in das wasserlösliche Cellulose-Xanthogenat überführt, welches anschließend durch Rückreaktion versponnen wird. Neben den Sicherheitsproblemen durch die Verwendung von CS_2 benötigt das Verfahren noch große Mengen an weiteren Chemikalien, wie konzentrierte Natronlauge und Schwefelsäure. Ein alternatives Lösemittel, welches große Mengen an Cellulose ohne Derivatisierung lösen kann, ist daher der Schlüssel zur Etablierung eines umweltfreundlichen Alternativverfahrens. Problematisch erweist sich dabei die Unlöslichkeit von Cellulose in konventionellen Lösemitteln. Da gewisse einfach zugängliche Ionische Flüssigkeiten in Reinform große Mengen an Cellulose lösen können, sind sie ideale Kandidaten für die Entwicklung neuer Methoden zur Celluloseverspinnung. Besonders geeignet sind wasserlösliche Ionische Flüssigkeiten, da die Celluloselösung dann einfach in ein Wasserbad versponnen wird, ohne dass weitere Additive benötigt werden. Die wasserunlösliche Cellulose kann anschließend leicht abgetrennt werden, und die Ionische Flüssigkeit kann rückgewonnen und wiedereingesetzt werden. Den Schülern zeigt diese Experimentserie die Gewinnung eines industriell bedeutenden und im Alltag präsenten nachhaltigen Rohstoffes, wodurch ein hohes Maß an Anschaulichkeit gewährleistet wird. Neben dem Kennenlernen des alternativen Prozesses lernen die Schüler darüber hinaus, wie chemische Verfahren im Allgemeinen umweltfreundlicher und damit auch häu-



Abb. 2: Experimentieren im NanoBioLab.

(Foto: Das Bilderwerk)

fig wirtschaftlicher gestaltet werden können und so einen wichtigen Beitrag zu einer nachhaltigeren Entwicklung liefern. Neben der Verbesserung der Umweltfreundlichkeit durch alternative Verfahren ist auch die Erschließung von nachwachsenden Rohstoffquellen ein zentraler aktueller Forschungsschwerpunkt in vielen wissenschaftlichen Disziplinen, wodurch eine Brücke zum derzeitigen Stand der Fachwissenschaften geschlagen wird.

Vom Holz zur Verarbeitung

Der erste Schritt der Versuchsreihe ist die Isolierung von Cellulose aus Holzspänen, durch Anschluss zum Beispiel von unbehandeltem Kleintierstreu mit Ameisensäure, Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure bei $100^\circ C$ für eine Stunde. Dabei wird das Lignin des Holzes selektiv oxidiert und die Zellstoff-Cellulose kann anschließend abfiltriert und gewaschen werden. Während des Aufschlusses können die Ionischen Flüssigkeiten von den Schülern synthetisiert werden, wobei dieses sich jedoch etwas zeitintensiver gestaltet. Besonders gute Lösungsvermögen für Cellulose zeigen 1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (CAS-Nr.: 7991790-1) und 1-Butyl-3-methylimidazolium-acetat (CAS-Nr.: 284049-75-8), wobei Ersteres besonders günstig in der Synthese ist, aber eine sehr viskose Celluloselösung ergibt. Steht weniger Zeit zur Verfügung, können die Ionischen Flüssigkeiten auch von kommerziellen Anbietern bezogen

- Abschlussbericht -

werden. Um anschauliche Ergebnisse zu erzielen reicht ein kleines Volumen der Lösung vollkommen aus. Durch Einrühren von 2–3 Gewichtsprozent der selbsthergestellten Cellulose in kleine Volumina (ca. 8 mL) Ionischer Flüssigkeit bei circa 80°C bis zur vollständigen Auflösung der Cellulose wird bereits eine verspinnbare Lösung erhalten. Statt bzw. zusätzlich zur selbsthergestellten Zellstoff-Cellulose kann auch unbehandelte Kosmetikwatte (reine Baumwoll-Cellulose) in den Ionischen Flüssigkeiten gelöst werden. Die fertigen Celluloselösungen werden im warmen Zustand mit einer Spritze (1-5

mL) mit Schraubaufsatz für Kanülen aufgezogen und eine Kanüle geeigneter Dicke aufgeschraubt. Die Kanüle wird in ein kaltes Wasserbad getauscht und die Lösung mit konstantem Druck in das Wasserbad gedrückt. Direkt nach dem Kontakt mit Wasser löst sich dabei die Ionische Flüssigkeit im Wasser auf und die Cellulose fällt im Wasser in Form von langen Fäden aus. Die Fäden lässt man einige Zeit im Wasserbad, entnimmt sie danach und lässt sich an der Luft trocknen, wobei ein getrockneter, elastischer Cellulosefaden erhalten wird. Neben den Cellulosefäden können nach ähnlichem Verfahren

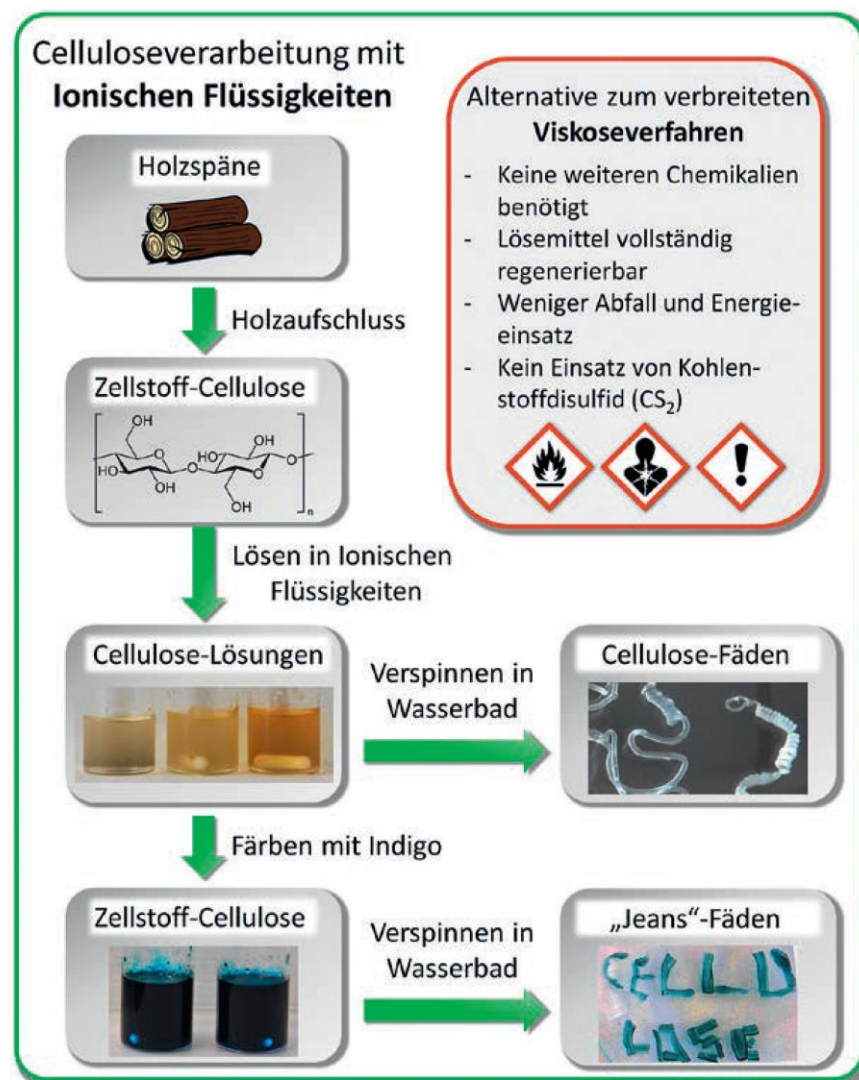


Abb. 3: Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten im Chemie-Schülerlabor. (Fotos: NanoBioLab)

- Abschlussbericht -

auch durchsichtige Folien aus Cellulose hergestellt werden. Dazu wird die Celluloselösung zwischen zwei Glasplatten gepresst und vorsichtig in ein Wasserbad gegeben. Nach einiger Zeit kann eine Folie entnommen und getrocknet werden. Cellulosefolie bzw. Zellglas findet auch heute noch breite Anwendung für die Verpackung von Lebensmitteln und wird ebenfalls nach dem ökologisch bedenklichen Viskoseverfahren hergestellt. Dadurch lernen die Schüler die Vielseitigkeit der Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten kennen. Eine weitere für die Schüler interessante Abwandlung des Versuches ist die Zugabe einiger Spatelspitzen des nur schlecht wasserlöslichen Farbstoffes Indigo zu den Celluloselösungen, bevor diese versponnen werden. Indigo ist einer der bekanntesten Farbstoffe und ist industriell zum Einfärben von Jeans-Stoff sehr verbreitet. Werden die Celluloselösungen, denen Indigo zugesetzt wurde, versponnen, wird ein blauer Cellulosefaden erhalten, dessen Farbton dem von Jeanskleidung entspricht. Nach der Herstellung der Cellulose wird den Schülern der geschlossene Verarbeitungskreislauf durch die Rückgewinnung der Ionischen Flüssigkeit aufgezeigt. Dazu wird einfach

das Wasser der erhaltenen wässrigen Lösung im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur abdestilliert, wodurch die Ionische Flüssigkeit wieder in Reinform erhalten wird. Hierbei wird zugleich auch die Nichtflüchtigkeit von Ionischen Flüssigkeiten, als herausragende und wichtige Eigenschaft dieser Substanzklasse, im Experiment aufgezeigt. Die so regenerierte Ionische Flüssigkeit kann wieder für weitere Experimente eingesetzt werden und ergibt einen geschlossenen, nachhaltigen Stoffkreislauf, der keine weiteren Chemikalien benötigt.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, vertreten durch Frau Dipl.-Biol. Ulrike Peters, für die finanzielle Förderung und das stete Interesse am Fortgang unserer Arbeit.

Literatur

- Rauber D., Conrad M., Huwer J., Natter H. & Hempelmann R. (2017). Demonstrating Sustainable Biomass Utilization and Processing using Ionic Liquids - an Introduction to Undergraduate Chemistry Laboratories. World Journal of Chemical Education, 5, 158–163. Open access, available at <http://pubs.sciepub.com/wjce/5/5/3>

NanoBioLab

Universität des Saarlandes
Campus B2.2 | 66123 Saarbrücken | Saarland

Kontakt: Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann, Daniel Rauber,
Dr. Johannes Huwer, PD Dr. Harald Natter

Schülerlabor-Kategorie: SchüLerLabor^{KL}

Klassenstufen und Schulart(en): Gymnasiale Oberstufe

Fachrichtungen: Chemie, Chemische Verfahrenstechnik

Angebot für: Ganze Schulklassen/Gruppen

Schlagwörter: Ionische Flüssigkeiten, Cellulose, Grüne Chemie, Nachhaltigkeit

Didaktische Methoden: ● rezeptives Experimentieren: Das didaktisch entwickelte Modul wird von den Schülern vollständig nach Anleitung durchgeführt. ● Erstellung von Zukunftsvisionen



Anhang II:



NanoBioLab

Ionische Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor

Rolf Hempelmann^{1,2}, Daniel Rauber^{1,2}, Johannes Huwer^{1,3}

¹ Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie, Universität des Saarlandes, 66123, Saarbrücken, Germany.
² Transferzentrum Nachhaltige Elektrochemie, Universität des Saarlandes und KIST Europe, 66125 Dudweiler, Germany.
³ Chemie und ihre Didaktik, Pädagogische Hochschule Weingarten, 88250 Weingarten, Germany.



**Sus-E-Chem
Transfercenter**



LernortLabor
Bundesverband
der Schullehrkräfte



**UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES**

Nachhaltige Chemie mit geschmolzenen Salzen

Ionische Flüssigkeiten (Ionic liquids, ILs):

- Moderne Substanzklasse aus organischen Salzen mit sehr niedrigen Schmelztemperaturen; häufig unter 25°C
- Einzigartige, steuerbare Kombination von Eigenschaften
- Vereinen Charakteristika von organischen Lösemitteln und Salzschmelzen
- Hohe Relevanz für neue und verbesserte **Technologien mit Nachhaltigkeitsbezug**
- Fortschreitende Verbreitung in industriellen Anwendungen und Produkten

➔ **Vielseitig in Nutzen und Einsatzmöglichkeiten, z.B.**

- Nicht-flüchtige, rezyklierbare Lösemittel zur Reduktion des Umwelteintrages von flüchtigen organischen Lösemitteln
- Erhöhung der Anwendersicherheit intrinsisch gegeben (nicht-brennbar, keine Explosionsgefahr und hohe thermische Stabilität)
- Hochleistungselektrolyte für moderne Energiespeicher (hohe Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität)
- Multifunktionseller Nutzen
- Häufig sehr gutes Lösevermögen für verschiedenste nachwachsende Rohstoffe (Aufschluss/ Verarbeitung von biologischen Makromolekülen)
- Verbesserung bestehender Technologien
- Eröffnen neuer technologischer Möglichkeiten, z.B.
 - BASIL™-Prozess (BASF SE)
 - SILP-Katalysatorsysteme (Evonik Industries AG)
 - Ionische Verdichter (Linde AG)
 - Green Propellant Infusion Mission (NASA)





Nachhaltige Chemie mit ionischen Flüssigkeiten in Experimenten für Schule und Schülerlabor
Daniel Rauber, Johannes Huwer, Harald Natter und Rolf Hempelmann

Schüler- und Demonstrationsversuche mit ILs

ILs sind stark im Fokus der fachwissenschaftlichen Forschung, in der Fachdidaktik aber nahezu unbekannt [1]

➔ **„Downscaling“** der aktuellen fachwissenschaftlichen Aktivitäten auf didaktisch-reduzierte Schüler- und Demonstrationsversuche

- Spezialisten-Wissen
- High-Tech-Apparaturen
- Forschungs-Etat und Zeitrahmen

Transfer



- Schulniveau
- Einfache Gerätschaften
- Schulische Möglichkeiten

Experimente mit ILs [2] sind eine Kombination aus

- Aktuellen wissenschaftlichen Fragestellungen
- Aktuellen gesellschaftlichen Problemen (Energiewende, nachhaltige Entwicklung,...)
- Physikalischen und technischen Hintergründen
- Anschaulichen, meist von Schüler/-innen selbst durchführbaren Versuchen
- Der Diskussion der Versuche nach Nachhaltigkeitskriterien



➔

- Steigerung der Motivation der Lernenden
- Förderung von Nachhaltigkeitsdenken
- Aufzeigen von Lösungsansätzen zur Nachhaltigkeitssteigerung aus Sicht der Chemie

Inhalt:

- I. Hintergrundinformationen
 1. Ionische Flüssigkeiten und ihre Eigenschaften im Überblick
 2. Didaktische Hintergründe der MINT-Nachhaltigkeitsbildung
- II. Versuche mit ionischen Flüssigkeiten
 3. Dual-Carbon-Lithium-Ionen-Akkumulator
 4. Superkondensatoren
 5. Farbstoffsensibilisierte Solarzellen

Energierrelevante Elektrochemie
6. Celluloseverarbeitung
7. Polymere mit Lignin
8. Ligninspaltung

Erschließung nachwachsender Rohstoffe

9. Mehrphasenkatalysen mit ILs
10. Urban Mining mit ILs

Prozesschemie

Versuche mit unterschiedlichem Anspruch für:

- Schule und Chemie-AG
- Schülerlabor
- Einführende Hochschulpraktika

ILs in der MINT-NB



MINT-Nachhaltigkeitsbildung (MINT-NB) verbindet Bildung zu MINT-Fragestellungen mit Aspekten der Nachhaltigkeit [3]

➔ Fördert Bewertungskompetenz und motiviert zu nachhaltigem Handeln

➔ Schülerversuche mit ILs als Beispiel und Werkzeug der MINT-NB

Literatur

[1] M. Pellowiska, R. Handel, H.J. Bader, A. Flint, Ionische Flüssigkeiten im Schulunterricht, *CHEMKON*, 2014, 21, 117-122.

[2] D. Rauber, M. Conrad, J. Huwer, H. Natter, R. Hempelmann, Demonstrating Sustainable Biomass Utilization and Processing Using Ionic Liquids – An Introduction to Undergraduate Chemistry Laboratories, *World Journal of Chemical Education*, 2017, 5, 158-163.

[3] MINT-Nachhaltigkeitsbildung in Schülerlaboren: Lernen für die Gestaltung einer zukunftsfähigen Gesellschaft, Lernort Labor –Bundesverband d. Schülerlabore e.V., 2018.

Danksagung

geteilt durch  Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projektes (Az 31925-41; „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“).


Kontakt:

Daniel Rauber,
Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann
Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie,
Universität des Saarlandes

✉ Campus B 2.2
66123 Saarbrücken
Germany
daniel.rauber@uni-saarland.de

@ www.sus-e-chem.de


Anhang III:



Nachhaltigere Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten

Daniel Rauber^{1,2}, Michael Conrad¹, Rolf Hempelmann^{1,2}

¹ Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie, Universität des Saarlandes, 66123, Saarbrücken, Germany.
² Transferzentrum Nachhaltige Elektrochemie, Universität des Saarlandes und KIST Europe, Am Markt, Zeile 3, 66125 Dudweiler, Germany.



Konventionelle Celluloseverarbeitung


Cellulose: Häufigstes organisches Makromolekül und wichtiger nachwachsender Rohstoff; eine der Hauptkomponenten von Holz [1]

- **Ausgeprägte Unlöslichkeit** in Wasser und organischen Lösemitteln erschwert Verarbeitung
- **Zahlreiche technisch-industrielle Anwendungen mit steigender Nachfrage**, z.B.
 - Zellstoff-Cellulose als ökologischer Baumwollersatz
 - Biologisch abbaubare Polymere
 - Herstellung von Kohlenstoffmaterialien
 - Verbundwerkstoffe
 - Medizinische Anwendungen

Verarbeitung von Cellulose erfolgt industriell fast ausschließlich über den **Viskose-Prozess**

Derivatisierendes Verfahren

- Hoher Chemikalieneinsatz
- Einsatz von toxischem, leicht entflammarem Kohlenstoffdisulfid



Suche nach nachhaltigeren Alternativprozessen

Schema des Viskoseprozesses

[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O
Cellulose

$\xrightarrow{\text{NaOH}}$

[Na+].[O-]C1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H]1[O-]
Alkalicellulose

$\xrightarrow{\text{CS}_2}$

[S-]C1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H]1[S-]
Cellulosexanthogenat

$\xrightarrow{\text{Fallbad}}$

[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O
regenerierte Cellulose (Viskosefasern)

Fallbad: Additive u.a. H₂SO₄ (aq), Na₂SO₄ (aq), ZnSO₄ (aq)

Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten: Neuartige Lösemittelklasse aus niedrig-schmelzenden organischen Salzen mit einzigartigen Kombinationen von Eigenschaften

- Immense Anzahl an möglichen Anion-Kation Kombinationen
 - ➔ **„Designer Solvents“ (gezielt einstellbare Eigenschaften)**
- Vernachlässigbarer Dampfdruck erhöht die Sicherheit
 - Keine Exposition des Verwenders/ der Umwelt über die Gasphase
 - Nicht entflammbar, keine Gefahr der Explosion
- Gutes Lösungsvermögen für organische und anorganische Stoffe sowie Biopolymere
- Anpassbares Phasenverhalten als „hydrophobe ILs“ und „hydrophile ILs“ für **Recycling**
- Meist hohe chemische, thermische und elektrochemische Stabilität

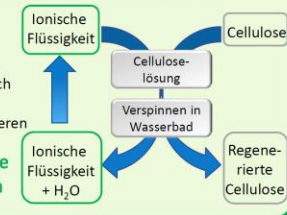
➔ **Zahlreiche neue Prozesse, Prozessoptimierung und Chemikalieneinsparung soziale, ökonomische und ökologische Nachhaltigkeit im Kontext einer „Grünen Chemie“ und nachhaltigen Entwicklung**

Verarbeitungsprozess mit Ionischen Flüssigkeiten

Direktlösemittelverfahren

- Keine zusätzlichen Chemikalien
- Abfallarm und sicher
- Hohe Gew.-% an Cellulose möglich
- Erweiterte Möglichkeiten, z.B. Kombination mit anderen Polymeren

➔ **Nachhaltige Alternative zum Viskose-Verfahren**




Schülerversuche zur Celluloseverarbeitung mit Ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten sind aktuell Gegenstand intensiver wissenschaftlicher Forschung, aber in der Didaktik nahezu unbehandelt [2]


➔ **Brücke zwischen Fachwissenschaft und Didaktik**

- anschauliches und industrienahes Beispiel für die praktische Gestaltung von Nachhaltiger Chemie
- Einfache und kostengünstige Versuchsgestaltung mit bekannten Produkten aus dem Alltag („Holzspäne zu Kunstseide“)
- Flexibel anpassbar auf den zeitlichen und didaktischen Rahmen
- Cellulose-Fäden können mit Indigo angefärbt werden als „Jeans-Fäden“
- Vollständige Regeneration der verwendeten hydrophoben IL möglich

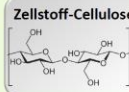
Holzspäne




Holz-aufschluss




Zellstoff-Cellulose




Ionische Flüssigkeit




Cellulose-Lösungen




1-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid




Gefärbte Cellulose



Verspinnen in Wasserbad



Cellulose-Fasern



Erweiterungen des Experimentes

- Kombination mit **Lignin** (zweite Hauptkomponente von Holz und ebenfalls fast ausschließlich in ILs löslich) [3]
- Direktes Auflösen von Holz möglich
- Mischen von Lignin und Cellulose in einstellbaren Anteilen zur Erzeugung von „**synthetischem Holz**“
- Selektives Lösen von Lignin aus Holz mit ILs zur Cellulosegewinnung als nachhaltigere Alternative zu den etablierten industriellen Verfahren in **Bioraffinerien**
- Erzeugung von weiteren biologisch abbaubaren Polymeren/ Polymerblends

Literatur


[1] J. M. Spörl, F. Hermanutz, M.R. Buchmeister, Biopolymere aus Ionischen Flüssigkeiten verarbeiten, *Nachrichten aus der Chemie*, **2017**, 65, 998-1003.
[2] M. Pellowiska, R. Handel, H.J. Bader, A. Flint, Ionische Flüssigkeiten im Schulunterricht, *CHEMKON*, **2014**, 21, 117-122.
[3] D. Rauber, M. Conrad, J. Huwer, H. Natter, R. Hempelmann, Demonstrating Sustainable Biomass Utilization and Processing Using Ionic Liquids – An Introduction to Undergraduate Chemistry Laboratories, *World Journal of Chemical Education*, **2017**, 5, 158-163.

Kontakt:

Daniel Rauber,
Prof. Dr. Dr. h.c. Rolf Hempelmann
Physikalische Chemie und Didaktik der Chemie,
Universität des Saarlandes
✉ Campus B 2.2
66123 Saarbrücken
Germany
daniel.rauber@uni-saarland.de
@ www.sus-e-chem.de

Dankagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projektes (Az 31925-41; „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“).



- 98 -

Anhang IV:



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

Nachhaltige Chemie mit Ionischen Flüssigkeiten im Chemie-Schülerlabor

Daniel Rauber, Ramona Jost, Frederik Philippi, Rolf Hempelmann
Institut für Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes, DE-66123, Saarbrücken

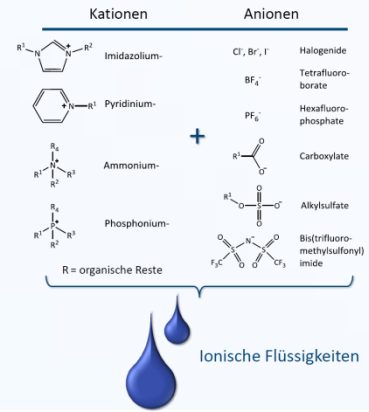
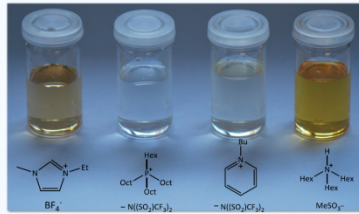
gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt
www.dbu.de

Einführung

- Ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids) sind organische Salze mit einem Schmelzpunkt < 100°C
- Gegenstand intensiver Forschungen in der aktuellen Fachwissenschaft, aber nicht in der chemischen Didaktik [1]
- viele einzigartige Eigenschaften
 - sehr gut und vielseitig modifizierbar („Designer Solvents“)
 - vernachlässigbarer Dampfdruck (nicht entzündlich, keine Verdampfungsverluste, keine Exposition über die Luft)
 - hohe elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität
- „Grüne“ Alternative zu konventionellen Chemikalien
- sehr vielseitige Anwendungsgebiete, z.B. Chemie, Physik, Elektro- und Verfahrenstechnik, Materialwissenschaften

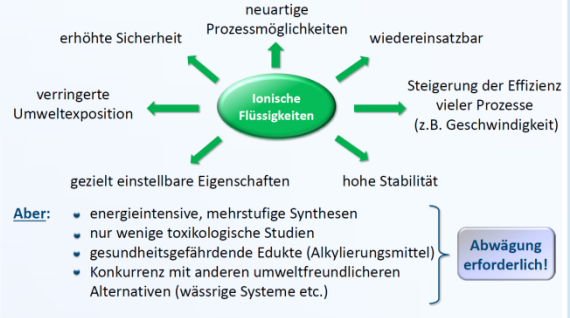


Vermittlung der Eigenschaften und Anwendungen mit Nachhaltigkeitsbezug von Ionischen Flüssigkeiten im Chemie-Schülerlabor

Mögliche Versuche für das Chemie-Schülerlabor

- Neuartige Schülerversuche mit Ionischen Flüssigkeiten zu den Themengebieten:
- Energierrelevante Elektrochemie:
 - Superkondensatoren
 - Redox-Fluss-Batterie
 - Dual-Lithium-Ionen-Batterie
 - Organische Photozellen
 - Nachwachsende Rohstoffe:
 - Celluloseverspinnung
 - Elektrochemische Ligninspaltung
 - Polymere aus Lignin
 - Urban Mining mit Ionischen Flüssigkeiten
 - Mehrphasen-Katalyse
- didaktische Schwerpunkte:**
- Aufzeigen von neuartigen, „grüneren“ Technologien
 - Stärkung der Bewertungskompetenz von Schülern in Bezug auf alternative, nachhaltigere Chemikalien und Prozesse

Alternative zu konventionellen Chemikalien



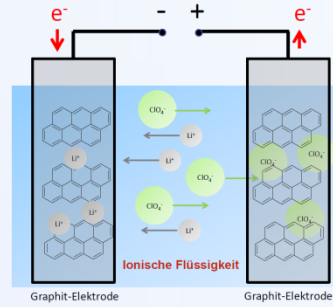
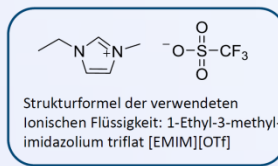
Beispielversuch: Lithium-Interkalationsbatterien mit Ionischen Flüssigkeiten

Lithium-Ionen-Batterien:

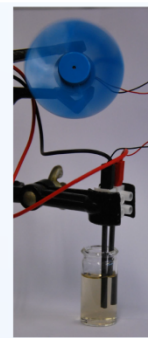
- wichtiges wieder aufladbares Medium zur Speicherung von elektrischer Energie (z.B. Elektromobilität, tragbare Elektronik,...)
- hohe spezifische Energie
- geringe Selbstentladung, geringer Memory-Effekt, langsame Alterung

essentieller Beitrag zur Energiewende

detaillierte Schülerversuche zu Li-Interkalationsbatterien sind bereits beschrieben [2]



Ladevorgang der Li-Interkalationsbatterie



Entladen der Batterie mit Verbraucher

Li-Batterie mit Ionischen Flüssigkeiten:

- erhöhte Ladeeffizienz durch verringerten Innenwiderstand da reines Elektrolytsalz
- kein Verdampfen des Lösemittel
- sehr hohe Zersetzungstemperaturen
- keine Exfoliation von Graphitelektroden
- häufig hydrophob
- breiterer Temperaturbereich möglich
- einfaches Recycling der Elektrolytlösung zur Li-Rückgewinnung

deutlich erhöhte Sicherheit

zeigt aktuelle, praxisrelevante fachwissenschaftliche Forschung anhand einfacher Demonstrationsexperimente

Literatur

- [1] M. Pellowska, R. Handel, H. J. Bader, A. Flint, *CHEMKON*, **2014**, 21, Nr. 3, 117-122.
- [2] M. Hasselmann, M. Oetken, *CHEMKON*, **2011**, Vol. 18, Issue 4, 160-172.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projektes (Az 31925-41; „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“).

Kontakt:

Dipl. Chem. Daniel Rauber,
Prof. Dr. Rolf Hempelmann
Institut für Physikalische Chemie
Universität des Saarlandes
Tel.: +49 (0)681 302 64253
Anschrift: Campus B 2.2
66123 Saarbrücken
Germany
E-mail: daniel.rauber@uni-saarland.de

Anhang V:



UNIVERSITÄT
DES
SAARLANDES

**Umweltfreundlichere Chemie im Schülerlabor mit Ionischen Flüssigkeiten:
Grätzel-Zelle und Urban Mining**

Daniel Rauber, Alexander Fuxius, Frederik Philippi, Rolf Hempelmann
Institut für Physikalische Chemie, Universität des Saarlandes, DE-66123, Saarbrücken

gefördert durch



Deutsche
Bundesstiftung Umwelt
www.dbu.de

„Grätzel-Zellen“: Ionische Flüssigkeiten als Elektrolyt

Die Grätzel-Zelle:

Grätzel-Zellen/ Farbstoff-Solarzellen (benannt nach ihrem Entwickler Michael Grätzel^[1]) sind auf organischen Farbstoffen (z.B. Chlorophyll) basierende Solarzellen („technische Photosynthese“).

Sie bestehen aus zwei Elektroden, die auf elektrisch-leitfähige Glasplatten (ITO-Glasplatten) zwischen denen sich eine Elektrolytlösung mit Redox-Paar befindet. Die Anode ist mit einer dünnen, nanoporösen TiO₂-Schicht, an die ein Farbstoff bindet, überzogen. Trifft Licht auf den Farbstoff werden Elektronen in das Leitungsband des TiO₂ übertragen und es kommt zum Stromfluss.

Vorteile (vgl. Siliziumsolarzellen):

- Kostengünstige, weniger energieintensive Herstellung
- deutlich Geringe Umweltbelastung
- Nutzung von diffusem Licht/ breiten Spektralbereichen

Nachteile (vgl. Siliziumsolarzellen):

- Langzeitstabilität der Grätzelzellen
- Instabilität der Grätzelzellen bei hohen Temperaturen
- Versiegelung des Elektrolyten/ Verdampfen des Lösemittels

Verwendung einer ionischen Flüssigkeit als reiner Elektrolyt durch die Thermostabilität, gute elektrische Leitfähigkeit und Nichtflüchtigkeit von entscheidendem Vorteil für den technischen Durchbruch.

Einfache Grätzel-Zellen als Schülerexperiment:

TiO₂ wird als Paste auf eine ITO-Glasplatte aufgetragen und über dem Bunsenbrenner gebrannt. Die abgekühlte Platte wird in Hibiskusblütentee getaucht und danach erneut getrocknet. Eine weitere ITO-Glasplatte wird mit einem weichem Bleistift beschichtet. Auf die mit Bleistift beschichtete Platte wird ein „Rahmen“ aus doppelseitigem Klebeband geklebt. Dann werden zwei bis drei Tropfen der Ionischen Flüssigkeit [BMIM][I] (1-Butyl-3-Methylimidazolium Iodid), das mit 0,5-1 Massenprozent Iod versetzt wurde, auf die Graphitbeschichtung geträufelt und mit der Anode versiegelt. Die fertigen Platten mehrerer Schüler/-innen werden auf einem Overhead-Projektor durch Stromkabel verbunden, und ein Verbraucher bzw. Messgerät wird angeschlossen.



„Urban Mining“: Rückgewinnung von Neodym aus Permanentmagneten

Das Problem: hoher Bedarf an Neodym

- Neodym („Nd“) wird für besonders starke Permanentmagnete benötigt
- Einsatz z.B. in Handys, Elektrofahrzeugern, Windkraftanlagen, Lautsprechern,...^[2]
- Kaum abbaubare Neodymvorkommen in der westlichen Welt, 90% der Produktion von Seltenerden findet in China statt^[3]
- Gewinnung und Abtrennung der Seltenerden aus natürlichen Vorkommen ist schwierig und meist sehr umweltschädigend
- Neodym gilt – wie viele Seltenerden – als kritische Ressource^[4]

→ Effizientes Recycling aus ökonomischen, ökologischen und politischen Gründen wünschenswert!

Die Lösung: Recycling von Permanentmagneten – Eine Ionische Flüssigkeit als Extraktionsmittel

Eine Schlüsselrolle bei der Rückgewinnung des Neodyms aus Permanentmagneten nimmt die Trennung der Hauptbestandteile Neodym und Eisen ein. Hierzu kann das Eisen mit der Ionischen Flüssigkeit, Trihexyltetradecylphosphoniumchlorid (kurz [P₆₆₆₁₄][Cl]), selektiv und quantitativ aus einer Lösung entfernt werden.^[4]

Vorteile:

- weniger energie- und chemikalienintensiv
- kein Auftreten von Lösemitteldämpfen (Reduktion Umwelteintrag)
- [P₆₆₆₁₄][Cl] ist nicht brennbar und thermisch stabil
- Fe³⁺ wird vollständig und selektiv extrahiert
- Nd³⁺ bleibt in Lösung
- Ausweichen auf andere Ionische Flüssigkeiten möglich
- Die IL kann nach Entfernen des Eisens erneut eingesetzt werden

Nachteile:

- Hohe Viskosität von [P₆₆₆₁₄][Cl]
- Hohe Lipophilie, daher Gefahr der Bioakkumulation^[5]
- Biologische Wirkung kaum erforscht

Das Experiment:

Ein kommerzieller Neodym-Permanentmagnet wird in Salzsäure und Wasserstoffperoxid aufgelöst und das enthaltene Eisen durch Extraktion mit [P₆₆₆₁₄][Cl] entfernt. Die mit dem Eisen beladene IL wird durch Waschen mit Wasser und EDTA-Lösung regeneriert. Als Alternative kann in einem Schülerversuch auch eine Lösung von Kupfer und Eisen aufgetrennt werden. Zwecks besserer Handhabbarkeit kann die IL auch in Ethylacetat gelöst werden.



Auflösung des Neodym-Magneten

Extraktion von Eisen mit Ionischer Flüssigkeit

Regeneration der Ionischen Flüssigkeit

Literatur

[1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, **1991**, 353/6346, 737-740.
 [2] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 821–842.
 [3] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, *J. Clean. Prod.*, **2013**, 51, 1–22.
 [4] T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert, K. Binnemans, *Green Chem.*, **2013**, 15, 919.
 [5] A. S. Wells, V. T. Coombe, *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, 10, 794–798.

Danksagung

Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt für die Förderung dieses Projektes (Az 31925-41; „Entwicklung, Erprobung und Etablierung neuer experimenteller Umweltbildungsangebote zum Themengebiet ‚Ionische Flüssigkeiten und ihre ökologische Relevanz‘ im Chemie-Schülerlabor“).

Kontakt:

Dipl. Chem. Daniel Rauber,
 Prof. Dr. Rolf Hempelmann
 Institut für Physikalische Chemie
 Universität des Saarlandes
 Tel.: +49 (0)681 302 64253
 Anschrift: Campus B 2.2
 66123 Saarbrücken
 Germany
 E-mail: daniel.rauber@uni-saarland.de