

# **Elektrorheologische Flüssigkeiten auf Basis von mit ionischen Flüssigkeiten modifizierten Silica- Materialien**

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der  
Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Bernd Pietschmann

aus Würzburg

Würzburg 2011

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

---

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: \_\_\_\_\_

2. Gutachter: \_\_\_\_\_

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: \_\_\_\_\_

2. Prüfer: \_\_\_\_\_

3. Prüfer: \_\_\_\_\_

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

---

Doktorurkunde ausgehändigt am:

---

Was wir wissen, ist ein Tropfen.  
Was wir nicht wissen, ein Ozean.

*Isaac Newton*

Meinen Lieben

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Synthese und Charakterisierung von elektrorheologischen Flüssigkeiten (ERF), deren Aktivität durch den Einsatz von imidazoliumhaltigen ionischen Flüssigkeiten (IL) hervorgerufen wird. Diese sind in eine Matrix aus selbst hergestellten, geordneten mesoporösen Silica-Partikeln (SBA-15) eingebettet. Die IL wird während der Modifizierungsreaktion in die Poren des SBA-15 über intermolekulare Wechselwirkungen eingelagert, wobei die Porosität des Systems erhalten bleibt. Durch Optimieren der Reaktionsparameter kann der Prozess hinsichtlich seiner ökonomischen und ökologischen Effizienz gesteigert werden. Der Anteil an ionischer Flüssigkeit im System kann hierbei gezielt eingestellt werden.

Als Dispergiermedium der ERF wird Siliconöl eingesetzt, wobei die rheologischen Eigenschaften der erhaltenen Suspensionen je nach Feststoffgehalt und Konzentration an ionischer Flüssigkeit variieren. Im elektrischen Feld zeigen die Suspensionen eine deutliche elektrorheologische (ER-)Aktivität, während IL-freie SBA-15 Dispersionen in Siliconöl nicht ER-aktiv sind. Die Ursache des ER-Effekts sind Polarisationsprozesse, die in den modifizierten SBA-15 Partikeln durch Verschieben von Ionen hervorgerufen werden und mit Hilfe der Impedanzspektroskopie nachgewiesen werden konnten. Die Größe des ER-Effekts ist von einer Vielzahl an Parametern abhängig, vor allem vom Feststoffgehalt der Suspension, von der Art und der Konzentration der im Feststoff eingelagerten ionischen Flüssigkeit, der Temperatur und der elektrischen Feldstärke. Unter optimalen Umständen konnten mit den ERF bei Messung in Rotation (Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ) Schubspannungen über 3000 Pa erreicht werden. Diese Werte wurden von bisher veröffentlichten Silica-haltigen elektrorheologischen Flüssigkeiten nicht erzielt.

Aufgrund der gezeigten Effekte sind die in dieser Arbeit beschriebenen Dispersionen in die Gruppe der klassischen dielektrischen ERF einzuordnen. Der Vorteil liegt in der porösen Struktur der Feststoffpartikel, in die das elektrorheologisch aktive Additiv eingebracht werden kann, um dort im elektrischen Feld eine maximale Polarisierung der Feststoffpartikel zu bewirken. Grundsätzlich eignen sich die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Dispersionen als ERF, besitzen jedoch noch Optimierungsbedarf.

## Abstract

In this work the synthesis and characterization of a new kind of electrorheological fluids (ERF) is described whose ER activity is caused by imidazolium-containing ionic liquids (IL). They are embedded in a host matrix of self synthesized ordered mesoporous silica particles (SBA-15). The ionic liquid is immobilized within the pores by inter-molecular interactions whereas the porosity of the system is remained. The amount of embedded IL within SBA-15 can be exactly controlled and the economical and ecological efficiency of the process are improved by optimizing the reaction conditions.

Silicone oil is used as the dispersing agent of the ERF and the rheological properties of the obtained suspensions vary as a function of the solid content and the concentration of embedded IL. If an electric field is applied the suspensions show considerable ER activity whereas dispersions of pure SBA-15 particles within silicone oil reveal no electrorheological activity. The ER effect is caused by polarization processes which originate within the modified SBA-15 particles by movement of ions which was proved by impedance spectroscopy. The magnitude of the ER effect depends on various parameters especially the solid content of the suspension, the kind and the concentration of IL embedded within the solid particles, the temperature and the applied electric field strength. Under optimum circumstances a shear stress higher than 3000 Pa was achieved in a rotating system at a shear rate of  $1000 \text{ s}^{-1}$ . This value has not been reached yet by ERF which contain porous silica particles.

Because of the shown effects the suspensions which are described in this work can be classified as classical dielectric ER fluids. The advantage is the porous structure of the solid particles in which the electrorheological active additive can be immobilized, in order to cause a maximum polarization of the solid particles. Basically the here reported synthesized dispersions are suitable to be used as electrorheological fluids but there is still need for improvement.

## Abkürzungsverzeichnis

AK10	Siliconöl der Wacker Chemie AG
BET	ein Verfahren nach Brunauer, Emmet und Teller
BJH	ein Verfahren nach Barret, Joyner und Halenda
[BTI] <sup>-</sup>	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
CTAB	Hexadecyltrimethylammoniumbromid
DTA	Differentielle Thermoanalyse
[EMIM] <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-methylimidazolium
EO <sub>x</sub>	Polyethylenoxid
ER	elektorrheologisch
ERF	elektorrheologische Flüssigkeit(en)
[EtSO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	Ethylsulfat
FEA	endlicher Elementansatz (engl. <i>finite element approach</i> )
FG	Feststoffgehalt
GER-Effekt	riesiger elektorrheologischer Effekt (engl. <i>giant electrorheological effect</i> )
ICP-OES	optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> )
IR	infrarot
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
IL	ionische Flüssigkeit(en) (engl. <i>ionic liquid(s)</i> )
LCT	Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl. <i>liquid crystal templating</i> )
M41S	eine 1992 entdeckte Klasse mesoporöser Silica-Materialien
MAS	Messtechnik der NMR-Spektroskopie, bei der die Probe um den sogenannten magischen Winkel (54,74°) rotiert wird (engl. <i>magic angle spinning</i> )
MCM-41	von der Mobile Oil Company entdecktes Material Nr. 41 (engl. <i>Mobil Composition of Matter No. 41</i> )
NMR	kernmagnetische Resonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i> )
OMM	geordnete mesoporöse Materialien (engl. <i>ordered mesoporous materials</i> )
PER	photo-elektorrheologisch
PM-ERF	von polaren Molekülen dominierte ERF (engl. <i>polar-molecule dominated ER fluid</i> )
PO <sub>x</sub>	Polypropylenoxid

REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Zimmertemperatur (engl. <i>room temperature</i> )
SBA-15	an der Santa Barbara Universität in den USA hergestelltes Silica-Material Nr. 15 (engl. <i>Santa Barbara Amorphous No. 15</i> )
STA	simultane Thermoanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan
UV	ultraviolett
VACP	Kreuzpolarisation mit variabler Amplitude (engl. <i>variable amplitude cross polarization</i> )
VE	vollentsalzt
Vis	sichtbare Strahlung (engl. <i>visible</i> )

## Symbolverzeichnis

$a$	Partikelradius
$A$	Fläche, Querschnittsfläche
$\beta$	Polarisierbarkeit
$\beta_{eff}$	effektive Polarisierbarkeit
$c$	Konzentration
$d$	Spaltbreite zwischen zwei Partikeln
$d_{BJH(des)}$	aus der Desorptionsisotherme ermittelter Porendurchmesser (nach Barret, Joyner und Halenda)
$\vec{D}$	dielektrische Verschiebung (= elektrische Flussdichte; Vektor)
$D50$	volumetrischer mittlerer Partikeldurchmesser
$E, \vec{E}$	elektrische Feldstärke, elektrisches Feld (Vektor)
$E_c$	Konstante
$E_{loc}, \vec{E}_{loc}$	lokale elektrische Feldstärke, lokales elektrisches Feld (Vektor)
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums (= elektrische Feldkonstante)
$\varepsilon_{eff}$	effektive relative Permittivität der ERF
$\varepsilon_m$	relative Permittivität des Mediums



---

$\varepsilon_p$	relative Permittivität der Partikel
$\varepsilon_r$	relative Permittivität
$\varepsilon^*(\omega)$	komplexe relative Permittivität
$\varepsilon'$	Realteil der komplexen relativen Permittivität
$\varepsilon''$	Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität
$F$	Kraft, elektrostatische Kraft
$f_{me}$	Dipol-Ladungs-Wechselwirkung zwischen den polaren Molekülen und der Polarisationsladung der Partikel
$f_{mm}$	Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$h$	Spaltabstand
$I_{WS}^*(\omega)$	komplexe Wechselstromstärke
$k_B$	Boltzmannkonstante
$K_{D, Anion, 25^\circ C}$	mittels NMR bestimmter Diffusionskoeffizient des Anions der ionischen Flüssigkeit bei 25 °C
$K_{D, [EMIM]^+, 25^\circ C}$	mittels NMR bestimmter Diffusionskoeffizient des Kations der ionischen Flüssigkeit bei 25 °C
$l$	Länge der Probe
$\mu$	Dipolmoment
$M$	molare Masse
$\eta$	Scherviskosität
$n$	Stoffmenge
$N$	Häufigkeit
$N_A$	Avogadro-Konstante
$p$	Druck
$p_0$	Umgebungsdruck
$p_i$	einzelnes Dipolmoment
$p6mm$	kristallographische Raumgruppe mit hexagonaler Symmetrie
$\vec{P}$	Polarisation (Vektor)
$\rho$	Dichte
$Q^n$	Kennzahl für Silica-Einheiten in $SiO_2$ ( $=Si(OH)_{4-n}(OSi)_n$ )
$r$	Partikelabstand
$R_b$	Radius der Kontaktzone
$S_{BET}$	spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller

---

---

$\sigma^*(\omega)$	komplexe elektrische Leitfähigkeit
$\sigma'(\omega)$	Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit
$\sigma''(\omega)$	Imaginärteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit
$\sigma_m$	elektrische Leitfähigkeit des Mediums
$\sigma_p$	elektrische Leitfähigkeit der Partikel
$\tau$	Schubspannung
$T$	Temperatur
$t_{MW}$	Relaxationszeit der Maxwell-Wagner-Polarisation
$\tau_y$	Fließgrenze
$\tan \delta$	dielektrischer Verlustfaktor
$\varphi$	Phasenverschiebung
$\Phi$	Volumenanteil des Feststoffs in der ERF
$U_{ad}$	Adsorptionsenergie
$U_{Ws}^*(\omega)$	komplexe Wechselfspannung
$v$	Geschwindigkeit
$V$	Volumen
$V_{total}$	Gesamtporenvolumen
$\omega$	Kreisfrequenz
$\chi_e^*$	komplexe elektrische Suszeptibilität
$Z'(\omega)$	Realteil der komplexen Impedanz (= Wirkwiderstand)
$Z''(\omega)$	Imaginärteil der komplexen Impedanz (= Blindwiderstand)
$Z_{Ws}^*(\omega)$	komplexe Impedanz (= komplexer Wechselstromwiderstand)
$Z_{Ws, spez}^*(\omega)$	komplexe spezifische Impedanz

## Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	VIII
1. Einführung.....	1
2. Grundlagen .....	3
2.1    Elektrorheologische Flüssigkeiten.....	3
2.1.1    Rheologische Grundbegriffe .....	3
2.1.2    Der elektrorheologische Effekt.....	4
2.1.3    Mechanismen des elektrorheologischen Effekts .....	7
2.1.4    Elektrorheologische Flüssigkeiten aus Silica-Materialien.....	20
2.2    Mesoporöse Silica-Materialien.....	23
2.3    Ionische Flüssigkeiten .....	28
2.4    Dielektrische Spektroskopie.....	34
2.4.1    Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie .....	34
2.4.2    Dielektrische Spektren von elektrorheologischen Flüssigkeiten .....	38
3. Aufgabenstellung.....	39
4. Ergebnisse und Diskussion.....	40
4.1    Synthese von SBA-15 .....	40
4.2    Modifizieren von SBA-15 mit ionischen Flüssigkeiten .....	49
4.2.1    Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten .....	49
4.2.2    Vergleichsproben.....	52
4.2.3    Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BF <sub>4</sub> ].....	53
4.2.4    Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ].....	69
4.2.5    Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BTI] .....	73
4.3    Herstellen der elektrorheologischen Flüssigkeiten.....	77
4.3.1    Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in Siliconöl .....	77
4.3.2    Synthese der elektrorheologischen Flüssigkeiten.....	83
4.4    Rheologische Eigenschaften der hergestellten Dispersionen .....	86
4.4.1    Rheologische Eigenschaften der Dispersionen ohne ionische Flüssigkeit .....	86
4.4.2    Rheologische Eigenschaften der [EMIM][BF <sub>4</sub> ]-haltigen Dispersionen .....	87
4.4.3    Rheologische Eigenschaften der [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]-haltigen Dispersionen .....	93
4.4.4    Rheologische Eigenschaften der [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen.....	94
4.5    Elektrorheologische Eigenschaften der hergestellten Dispersionen.....	96
4.5.1    Elektrorheologische Eigenschaften der Dispersionen ohne ionische Flüssigkeit.....	96
4.5.2    Elektrorheologische Eigenschaften der [EMIM][BF <sub>4</sub> ]-haltigen Dispersionen.....	101
4.5.3    Elektrorheologische Eigenschaften der [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]-haltigen Dispersionen.....	119

4.5.4	Elektorrheologische Eigenschaften der [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen .....	123
4.5.5	Ursache des elektorrheologischen Effekts.....	128
4.5.6	Vergleich der elektorrheologischen Aktivität der verschiedenen Systeme .....	131
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	137
6.	Experimentalteil .....	142
6.1	Verwendete Chemikalien .....	142
6.2	Materialherstellung.....	143
6.2.1	Synthese von SBA-15.....	143
6.2.2	Modifizieren von SBA-15 mit ionischer Flüssigkeit.....	143
6.2.3	Herstellen der elektorrheologischen Flüssigkeiten.....	144
6.3	Materialcharakterisierung.....	144
7.	Literaturverzeichnis.....	151
8.	Danksagung .....	157

# 1. Einführung

Intelligente Materialien (engl. *smart materials*) sind Funktionswerkstoffe, die durch einen äußeren Reiz ihre Materialeigenschaften innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls ändern und somit eine nutzbare Funktion ermöglichen. Diese Reaktion kann beispielsweise durch Variation des Drucks, der Temperatur und des pH-Werts oder durch Anlegen von magnetischen oder elektrischen Feldern ausgelöst werden und ist reversibel [Hao2001]. Durch geeignete Wahl der Umgebungsbedingungen wird somit die Änderung der Materialeigenschaften gezielt erzwungen. Bekannte Funktionswerkstoffe sind Piezoelektrika [Pan2009], Formgedächtnis-Legierungen [Hua2010], Ferrofluide [Saf2003] oder magnetorheologische [Bos2002] und elektrorheologische Flüssigkeiten (ERF). Bei den beiden letztgenannten Materialien können die rheologischen Eigenschaften durch Anlegen eines magnetischen bzw. elektrischen Feldes entsprechend gesteuert werden. Dabei verfestigt sich die Flüssigkeit im Extremfall innerhalb von wenigen Millisekunden.

Der elektrorheologische Effekt (ER-Effekt) wurde erstmals 1949 beschrieben [Win1949] und hat aufgrund von weiteren Entdeckungen in den letzten 20 Jahren deutlich an Forschungsinteresse gewonnen. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes richten sich in der ERF enthaltene Partikel aus und bilden geordnete Strukturen. Dadurch entsteht eine Fließgrenze und die Schubspannung der Flüssigkeit steigt vorzugsweise an. Je höher die Polarisierbarkeit der enthaltenen Partikel ist, desto stärker werden sie durch ein elektrisches Feld beeinflusst. Noch größer ist der Einfluss auf Ionen, da sich diese im elektrischen Feld in Richtung der Elektroden bewegen.

Klassische ionische Verbindungen liegen bei Zimmertemperatur als Salze in fester Form vor. Allerdings gibt es auch Salze, die bei Zimmertemperatur flüssig sind und deshalb ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, IL) genannt werden. Die Forschung auf dem Gebiet der IL hat in den letzten zwei Jahrzehnten aufgrund der außergewöhnlichen Stoffeigenschaften stark zugenommen [Was2003]. Allerdings wurden ionische Flüssigkeiten bisher nicht in elektrorheologischen Flüssigkeiten eingesetzt.

Zumeist bestehen ERF aus Dispersionen von Feststoffpartikeln in nichtleitenden Medien. Dabei ist der Feststoff selbst elektrorheologisch aktiv oder bildet die Matrix für einen zweiten, ER-aktiven Stoff. Als Feststoffmatrix eignen sich prinzipiell poröse Materialien, in deren Poren die elektrorheologisch aktive Komponente eingebaut werden kann. Bekannte anorganische Materialien mit geordneter poröser Struktur sind Zeolithe. In ihrer natürlichen Form sind sie seit über 350 Jahren bekannt und werden seit mehr als 50 Jahren großtechnisch

synthetisch hergestellt [Xu2007]. Heute werden sie unter anderem als Adsorptionsmittel für Gase und Flüssigkeiten, als Wasserenthärter oder als Katalysatoren verwendet.

Im Jahr 1992 synthetisierten Forscher der Mobile Oil Company sogenannte mesoporöse Materialien, die wie Zeolithe geordnete Poren besitzen, deren Durchmesser mit 2–50 nm jedoch deutlich größer sind [Bec1992]. Sie bestehen aus reinem SiO<sub>2</sub>, das allerdings im Gegensatz zu den Zeolithen amorph und nicht kristallin vorliegt. Sowohl Zeolithe [Hao2001, Bös2001] als auch mesoporöse Silica-Materialien [Cho2004, Che2008] wurden bereits als Komponenten in ERF eingesetzt.

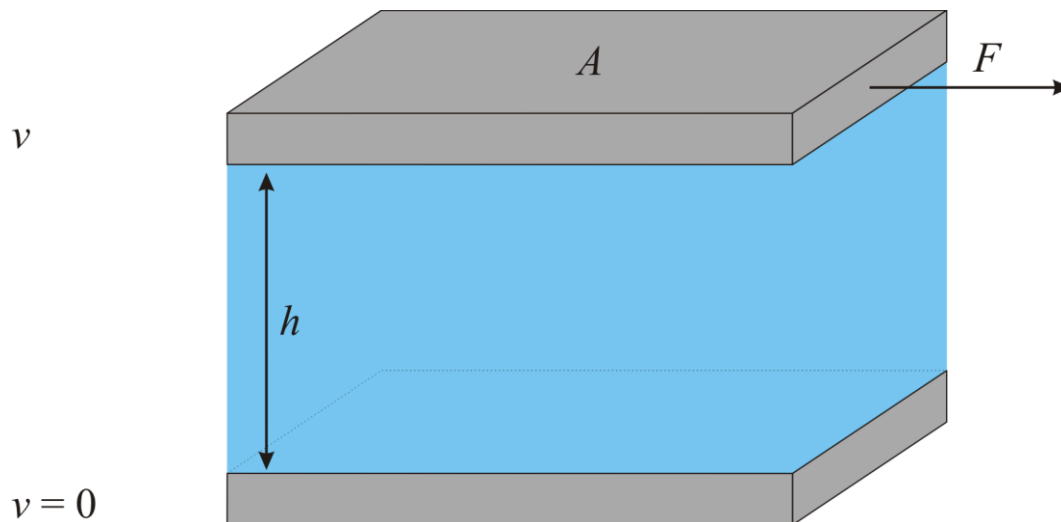
Diese Arbeit beschreibt erstmalig die Synthese und Charakterisierung von elektrorheologischen Flüssigkeiten auf Basis von porösen Silica-Materialien, die mit ionischen Flüssigkeiten modifiziert sind. Dabei werden drei verschiedene ionische Flüssigkeiten verwendet, die alle 1-Ethyl-3-methylimidazolium als Kation besitzen, sich jedoch im Anion unterscheiden. Durch Dispergieren der modifizierten Silica-Partikel in Siliconöl entstehen neuartige elektrorheologische Flüssigkeiten, deren Verhalten im elektrischen Feld in Abhängigkeit mehrerer Variablen beschrieben wird.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Elektrorheologische Flüssigkeiten

#### 2.1.1 Rheologische Grundbegriffe

Die Rheologie ist die Lehre von der Deformation und dem Fließen von Substanzen. Alle Formen des rheologischen Verhaltens liegen zwischen zwei Extremen: dem Fließen von idealviskosen Flüssigkeiten und dem Verformen von idealelastischen Festkörpern. Alle reellen Substanzen verhalten sich viskoelastisch, d. h. sie besitzen sowohl einen viskosen als auch einen elastischen Anteil. Das Bestimmen der rheologischen Eigenschaften erfolgt mit Rheometern, die entweder in Rotation oder Oszillation das Verhalten von Feststoffen oder Flüssigkeiten aufnehmen [Mez2006].



**Abbildung 1.** Schema des Zwei-Platten-Modells (in Anlehnung an [Mez2006]). –  $A$  Fläche der Platte;  $h$  Plattenabstand;  $v$  Geschwindigkeit;  $F$  Kraft; Medium zwischen Platten blau.

Die grundlegenden rheologischen Parameter lassen sich anhand des Zwei-Platten-Modells definieren, das in Abbildung 1 schematisch dargestellt ist. Zwei parallele Platten mit der Fläche  $A$  besitzen den Abstand  $h$  voneinander, wobei der Spalt zwischen den Platten das zu untersuchende Medium enthält. Eine Platte wird mit der Kraft  $F$  bewegt und die Geschwindigkeit  $v$  gemessen, während die zweite Platte in Ruhe bleibt.

Um die rheologischen Parameter exakt berechnen zu können, müssen zwei Vorgaben erfüllt sein. Erstens muss die Flüssigkeit an den Plattenwänden haften und darf nicht rutschen oder gleiten. Zweitens muss das Fluid im Spalt laminar fließen, d. h. es dürfen keine turbulenten Strömungen auftreten.

Die Schubspannung  $\tau$  ist gemäß Gleichung 1 als der Quotient aus Kraft  $F$  und Fläche  $A$  definiert und besitzt die Einheit Pascal.

$$\tau = F/A \quad (\text{Gleichung 1})$$

Eine weitere wichtige Größe stellt die Scherrate  $\dot{\gamma}$  dar. Sie berechnet sich nach Gleichung 2 als Quotient aus der Geschwindigkeit  $v$  und dem Spaltabstand  $h$  und besitzt die Einheit 1/s.

$$\dot{\gamma} = v/h \quad (\text{Gleichung 2})$$

Für idealviskose Flüssigkeiten ist bei konstanter Temperatur das Verhältnis zwischen Schubspannung und Scherrate eine Materialkonstante, die als Scherviskosität, dynamische Viskosität oder meist nur als Viskosität  $\eta$  bezeichnet wird.

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (\text{Gleichung 3})$$

Eine Substanz, die erst durch Aufbringen einer gewissen externen Kraft zu fließen beginnt, besitzt eine Fließgrenze  $\tau_y$  (engl. *yield stress*). Diese wird durch interne Strukturkräfte hervorgerufen. Unterhalb der Fließgrenze zeigt die Substanz elastisches Verhalten, oberhalb ist sie viskos und fließt. In der Fachliteratur sind neben dem Begriff Fließgrenze auch noch die Bezeichnungen dynamische Fließgrenze (engl. *dynamic yield stress*) und statische Fließgrenze (engl. *static yield stress*) geläufig. Sie geben Auskunft über die Bestimmungsweise der Fließgrenze. Die dynamische Fließgrenze wird in einem rotierenden System durch Absenken der Scherrate auf den Wert Null ermittelt. Zum Bestimmen der statischen Fließgrenze wird das sich in Ruhe befindende System sukzessiv mit einer größeren Kraft geschert und die Schubspannung gemessen, bei der die Substanz zu fließen beginnt [Mez2006].

### 2.1.2 Der elektrorheologische Effekt

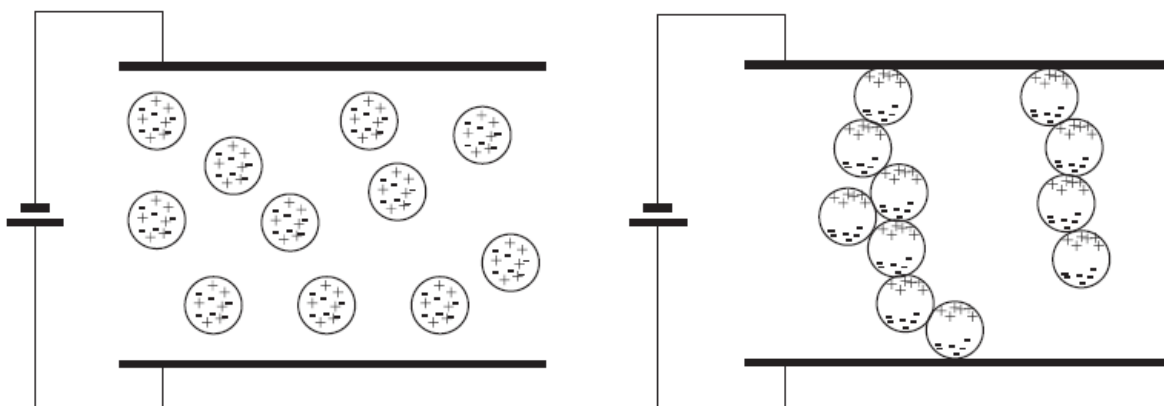
Flüssigkeiten, die unter Einfluss eines externen elektrischen Feldes ihre rheologischen Eigenschaften verändern, nennt man elektrorheologische Flüssigkeiten (ERF). Ohne Einwirken eines elektrischen Feldes verhalten sie sich überwiegend wie ideale Flüssigkeiten. Bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes entsteht eine Fließgrenze und das Fluid zeigt einen elektrorheologischen Effekt. Nimmt dabei die Schubspannung der Flüssigkeit zu, so spricht man vom positiven ER-Effekt. Nimmt diese im elektrischen Feld ab, handelt es sich um den negativen ER-Effekt. Wird dieser Prozess durch Einstrahlen von ultraviolettem Licht zusätzlich verstärkt, spricht man vom Photo-ER-Effekt (PER-Effekt), der wiederum positiv



oder negativ sein kann [Hao2001]. Die Schubspannung ändert sich innerhalb weniger Millisekunden vollkommen reversibel, wobei das Ausmaß der Änderung von der elektrischen Feldstärke abhängt. ERF zählen zur Gruppe der intelligenten Materialien (engl. *smart materials*), da durch ein äußeres Einwirken die Materialeigenschaften gezielt eingestellt werden können.

Derartige Materialien können in einer Vielzahl von praktischen Anwendungen eingesetzt werden, bei denen der mechanische Widerstand des Systems kontinuierlich und reversibel angepasst werden muss. Als Beispiele sind Kupplungen, Flüssigbremsen, Stoßdämpfer und Ventile zu nennen. Möglich ist auch der Einsatz als Sensoren für mechanische Vibrationen [Hao2001].

ERF bestehen überwiegend aus Dispersionen von polarisierbaren Partikeln in einem nichtleitenden Dispergiermittel, wobei der Volumenanteil der Partikel 5–50 % beträgt. Diese Systeme nennt man heterogene ERF. Daneben existieren auch homogene ERF, die aus Emulsionen aufgebaut sind z. B. Flüssigkristallpolymeren in Siliconöl. Zum Verstärken des ER-Effekts können dem System Additive beigefügt werden, wobei zumeist Wasser verwendet wird. Daher spricht man von wasserhaltigen oder wasserfreien ERF. Die Additive können ebenso zur Stabilität der Dispersion beitragen und Sedimentationsprozesse verhindern.



**Abbildung 2.** Schematische Darstellung des ER-Effekts nach Choi et al. [Cho2000] (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlags). – Polarisierbare Partikel ohne elektrisches Feld (links) bzw. im elektrischen Feld (rechts) zwischen zwei Kondensatorplatten.

In Abbildung 2 ist der ER-Effekt anschaulich dargestellt. Zwischen zwei Platten eines Kondensators, die durch waagrechte Linien angedeutet sind, befindet sich die ERF. Vereinfacht sind nur die kugelförmigen Feststoffpartikel dargestellt und das Dispergiermedium nicht berücksichtigt. Ohne anliegendes elektrisches Feld sind die Feststoffpartikel zufällig verteilt und besitzen keine gerichtete Polarisation (Abbildung 2, linkes Bild). Wird eine Spannung an den Kondensator angelegt, entsteht ein elektrisches Feld, in dem die

Partikel polarisiert werden und sich in Richtung der Feldlinien zu kettenförmigen Gebilden anordnen (Abbildung 2, rechtes Bild). Dadurch bildet sich eine Fließgrenze aus und die Schubspannung der Dispersion steigt an. Wird das elektrische Feld abgeschaltet, zersetzen sich die Ketten wieder und das System geht in seinen ursprünglichen Zustand über. Dieses Schema gibt den Vorgang jedoch nur stark vereinfacht wieder. Seit der ER-Effekt entdeckt wurde, diskutieren Wissenschaftler über den genauen Mechanismus, der den Effekt vollständig beschreibt [Hao2001]. Die ER-Aktivität eines Fluids ist von einer Reihe von Parametern abhängig, wie beispielsweise dem Aufbau des Fluids, der Partikelkonzentration, der Partikelgröße, der Scherrate, der Temperatur, der Feldart und der angelegten elektrischen Feldstärke. Um diese Phänomene beschreiben zu können, wurden verschiedene Modelle ausgearbeitet, die in Kapitel 2.1.3 ausführlicher behandelt werden.

Obwohl der ER-Effekt bereits 1949 durch Winslow [Win1949] entdeckt und seitdem intensiv auf diesem Gebiet geforscht wurde, gab es bis zur Jahrtausendwende kaum große Fortschritte im Hinblick auf den Einsatz von ERF in kommerziellen Systemen. Lediglich die Synthese wasserfreier ERF durch Block [Blo1986] bewirkte neue Forschungsaktivitäten. Die Entwicklung der sogenannten dielektrischen Theorie brachte ein ausreichendes Verständnis für den zugrundeliegenden physikalischen Mechanismus [Ma1996, Dav1997]. Als Ursache für den ER-Effekt gelten die zwischen den polarisierten Partikeln entstehenden attraktiven Wechselwirkungen, die zum Ausbilden von geordneten Strukturen in Richtung des externen elektrischen Feldes führen. Die erreichte Fließgrenze  $\tau_y$  ist proportional zum Quadrat der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$ . Für diese Art von ERF etablierte sich der Begriff dielektrische ER-Fluide. Sie enthalten überwiegend natürliche Minerale, einfachen Oxide oder Polymerpartikel. Allerdings ist ihre Effizienz begrenzt, da nur Fließgrenzen unter 5 kPa im elektrischen Feld erreicht wurden [She2009, Aga2010]. Theoretische Berechnungen sagen eine Obergrenze von maximal 10 kPa für dielektrische ERF voraus [Ma1996]. Mit magnetorheologischen Flüssigkeiten, deren rheologisches Verhalten durch externe Magnetfelder beeinflussbar ist, konnten zum damaligen Zeitpunkt bereits Fließgrenzen bis zu 100 kPa erreicht werden. Deshalb wurden hauptsächlich kommerzielle Systeme mit magnetorheologischen Flüssigkeiten realisiert, während elektrorheologische Flüssigkeiten nur vereinzelt in Stoßdämpfern und Kupplungen den Weg in die Praxis fanden.

Erst mit einem neuen Materialansatz und dem damit verbundenen neuartigen Wirkmechanismus erreichten auch ERF Fließgrenzen über 100 kPa. Dieser Quantensprung wurde 2003 von Wen et al. beschrieben [Wen2003]. Die gefundene Klasse der ERF wurde als Flüssigkeiten mit riesigem ER-Effekt (engl. *giant electrorheological effect*, GER-Effekt)

bezeichnet. Sie enthalten im Gegensatz zu dielektrischen ERF Nanopartikel mit einer polaren Hülle und weisen Fließgrenzen von über 200 kPa auf. Zwischen Fließgrenze und angelegter elektrischer Feldstärke besteht ein linearer Zusammenhang, was auf einen neuen physikalischen Wirkmechanismus schließen lässt. Als Bezeichnung für die neuen ERF führten die Entwickler den Terminus „Von-polaren-Molekülen-dominierte-ERF“ (engl. *polar-molecule dominated ER fluids*, PM-ERF) ein [She2009]. Aufgrund der aktuellen intensiven Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der PM-ERF sollten erste kommerzielle Systeme bald erhältlich sein.

### 2.1.3 Mechanismen des elektrorheologischen Effekts

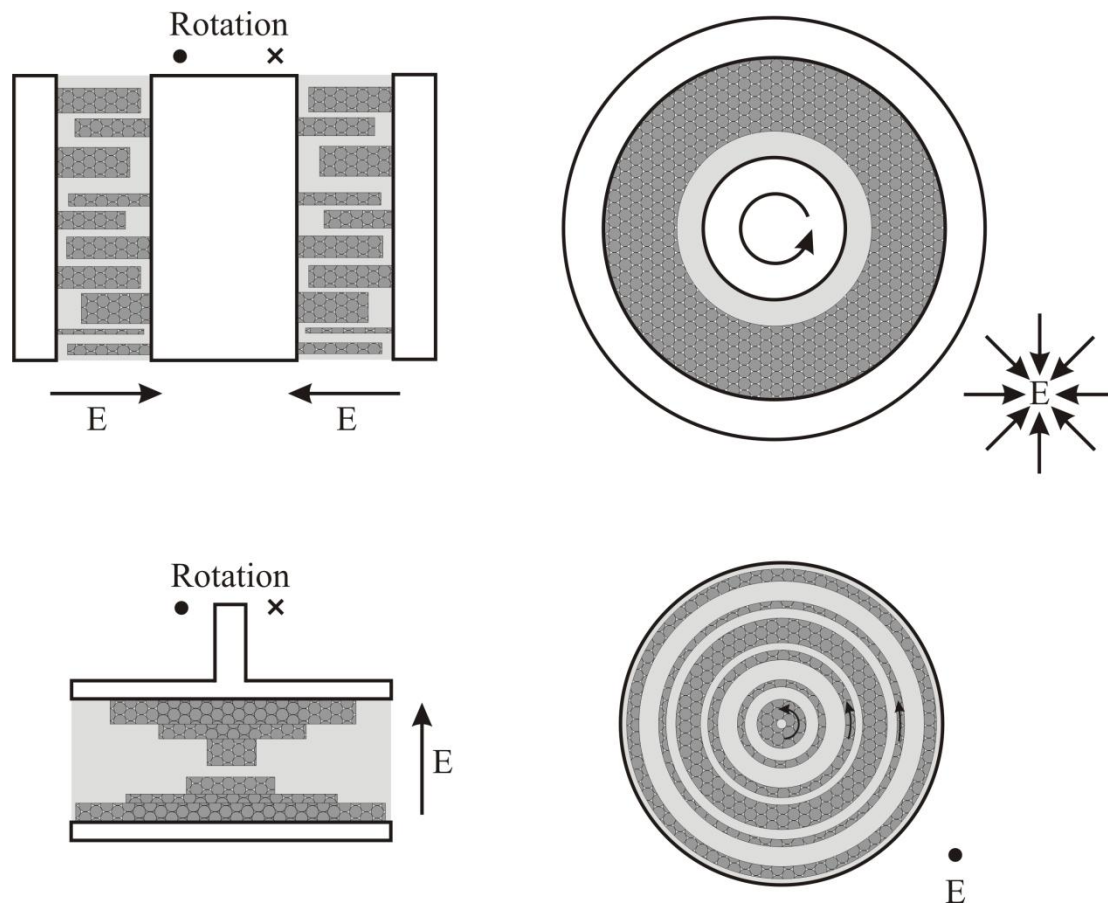
Seitdem der elektrorheologische Effekt entdeckt wurde, versuchen Wissenschaftler die beobachteten Phänomene systematisch zu erklären. Allerdings existiert noch immer kein Modell, das das Verhalten einer ERF vollständig beschreibt [Hao2001]. In diesem Kapitel soll das Augenmerk auf den strukturellen und physikalischen Modellen liegen, bei denen die mikroskopischen Materialeigenschaften mit den makroskopischen Eigenschaften der Fluide korrelieren. Der Vollständigkeit halber sei auf die Existenz von rheologischen Modellen hingewiesen, die den ER-Effekt beschreiben. Diese werden hier jedoch nicht weiter diskutiert.

#### 2.1.3.1 Strukturelle Modelle

Die zum Beschreiben des elektrorheologischen Effekts aufgestellten Strukturmodelle basieren alle auf der experimentellen Beobachtung, dass sich bei Anlegen eines elektrischen Feldes in einer ERF geordnete Strukturen in Richtung der Feldlinien ausbilden. Die physikalischen Ursachen für diesen Effekt werden im Kapitel 2.1.3.2 näher erläutert. Winslow berichtete 1949 von faserartigen Anordnungen in elektrorheologisch aktiven Suspensionen, deren Ursprung er im von ihm aufgestellten Fasermodell (siehe Kapitel 2.1.3.2) beschrieb [Win1949]. Seit dieser Entdeckung gab es eine Vielzahl von experimentellen aber auch theoretischen Arbeiten, die sich mit den im elektrischen Feld ausgebildeten Strukturen beschäftigten. Allgemein akzeptiert ist die Tatsache, dass sich die in der Suspension zunächst zufällig verteilten Festkörperpartikel im elektrischen Feld zwischen den Elektroden zu Ketten zusammenlagern und diese dadurch miteinander verbinden [Hal1990, Kli1992]. Wird ein derart aufgebautes System geschert, bewirken die ausgebildeten Ketten ein elastisches Verhalten der Suspension, da die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln in der Kette deren Zerreißen verhindern. Die Partikelketten können sich bis zu einem bestimmten Winkel in Scherrichtung neigen und dadurch Widerstand leisten. Daher

muss eine größere Kraft als im feldfreien Zustand angewendet werden, um die Elektroden gegeneinander zu verschieben. Diese Kraft entspricht der messbaren Fließgrenze der ERF. Wird das System mit einer größeren Kraft als der Fließgrenze geschert, dann brechen die zwischen den Elektroden gebildeten Ketten auf und der Widerstand gegen die Scherkraft sinkt. Enomoto und Oba simulierten das Verhalten elektrorheologisch aktiver Suspensionen und präsentierten Momentaufnahmen, die diese Vorgänge zeigten [Eno2002]. Die Zeit für die Kettenausbildung ist unter anderem von der elektrischen Feldstärke abhängig und kann wenige Millisekunden betragen. Bei zu geringen Feldstärken bilden sich in der ERF lediglich kurze Partikelketten aus, die den Widerstand der Suspension gegen die Scherbewegung nur geringfügig erhöhen. Dieser Zustand ist identisch zur Situation in der ERF nach Überwinden der Fließgrenze bzw. bei Scheren der ERF mit hoher Scherrate. Dabei entdeckten die Autoren ein ständiges Auseinanderbrechen und Rückbilden der einzelnen Ketten. Cao et al. fanden heraus, dass die Partikel unter Scherung auch noch in den ausgebildeten geneigten Ketten rotieren und sich nicht in Ruhe befinden [Cao2006a].

Die im elektrischen Feld entstehende Kettenstruktur ist jedoch nicht die einzige beobachtete Partikelanordnung. Ist das System in Ruhe, lagern sich einzelne Ketten zu Säulen zusammen [Hal1990, Cao2006b], deren Durchmesser das Hundertfache der einzelnen Partikeldurchmesser erreichen kann [Fil2000]. Wird die Suspension geschert, bilden sich aus den ketten- und säulenförmigen Anordnungen lamellenartige Strukturen [Fil2000, Pfe2002, Cao2006b]. Filisko und Henley machten diese Entdeckung anhand von experimentellen Studien mit Partikelsuspensionen in Paraffinwachs, die sie zwischen zwei beheizten Scheiben eines Rotationsviskosimeters im elektrischen Feld scherten und anschließend die ausgebildete Mikrostruktur durch Abkühlen der Scheiben konservierten [Fil2000]. Sie erhielten in Abhängigkeit von der angelegten elektrischen Feldstärke, der Partikelkonzentration, der Scherzeit, des Scherprofils und der Reihenfolge von Anlegen des Feldes und Scheren des Systems unterschiedlich stark ausgeprägte Lamellenstrukturen mit verschiedener Dicke. Dabei war die Längendimension der Lamellen immer in Scherrichtung und deren Dicke senkrecht zur Ebene, die aus dem elektrischen Feld und der Scherrichtung gebildet wird, ausgerichtet. Daraus und weil sich zwischen den unterschiedlich großen, unregelmäßig geformten und gepackten Partikeln keine Gleitflächen ausbilden können, schlossen die Autoren, dass die Lamellenstruktur unter Scherung erhalten bleibt, was sie experimentell belegten. Aus ihren Beobachtungen entwarfen sie ein alternatives Modell für die ER-Aktivität, das schematisch in Abbildung 3 dargestellt ist.



**Abbildung 3.** Schematische Darstellung des alternativen Modells für ERF von Filisko und Henley [Fil2000] bei Scheren im elektrischen Feld. – **oben** konzentrisches Zylindersystem mit rotierendem Messkörper (innen); **unten** System aus parallelen Scheiben mit rotierender oberer Scheibe; **links** Seitenansicht; **rechts** Ansicht von Oben; Elektroden sind schwarz umrandet; Dispergiermedium hellgrau; Partikelordnung in den Lamellen durch dichtgepackte Kugeln angedeutet; Richtung des elektrischen Feldes  $E$  und Rotationsbewegung mit Pfeilen gekennzeichnet; Kreuz symbolisiert Pfeilende, Punkt symbolisiert Pfeilspitze.

In elektrorheologischen Vorrichtungen sind die Lamellen wechselseitig fest an eine der beiden Elektroden gebunden und weisen unterschiedliche Dicken und Abstände zueinander auf. Im konzentrischen Zylindersystem (Abbildung 3, oben) sind die Lamellen gestapelt, zwischen parallelen Scheiben (Abbildung 3, unten) liegen sie als konzentrische Zylinder vor. Ein Fließen der Suspension erfolgt, wenn die freien Scheibenenden an der benachbarten Elektrode vorbeigleiten und die Matrixflüssigkeit zwischen den Lamellen fließt. Energieverluste treten durch Reibungsprozesse zwischen den Scheibenenden und der angrenzenden Elektrode und durch Scheren der Matrixflüssigkeit zwischen zwei benachbarten Lamellen auf. Filisko und Henley nahmen an, dass der Hauptbeitrag zur elektrorheologischen Aktivität durch den erstgenannten Reibungsprozess geleistet wird. Das Ausbilden von lamellenartigen Strukturen in elektrorheologisch aktiven Suspensionen unter Scherung wurde von weiteren Autoren untersucht und bestätigt. Die Triebkraft für deren Entstehen begründeten von Pfeil et al. durch stabilisierte Bewegungen, die durch Fließen der Suspension

in Richtung der Scherebene erfolgen [Pfe2002]. Cao et al. argumentierten, dass die im elektrischen Feld in den Partikeln induzierten Dipolmomente in Ruhe und unter Scheren unterschiedlich groß sind und sich die Partikel dadurch lamellenartig anordnen [Cao2006b]. Anhand einer 1 % (L/L) Suspension von sphärischen  $\text{SrCO}_3$ -Partikeln in Siliconöl untersuchten die Autoren den zeitlichen Verlauf der Strukturbildung nach Anlegen eines elektrischen Feldes unter Scheren. Dabei stellten sie fest, dass die Partikel zunächst nur Kettenstrukturen ausbilden, die sich nach einigen Sekunden in Lamellenstrukturen umwandeln. Damit bestätigten sie die Realitätsnähe des alternativen Strukturmodells für elektrorheologische Flüssigkeiten von Filisko und Henley.

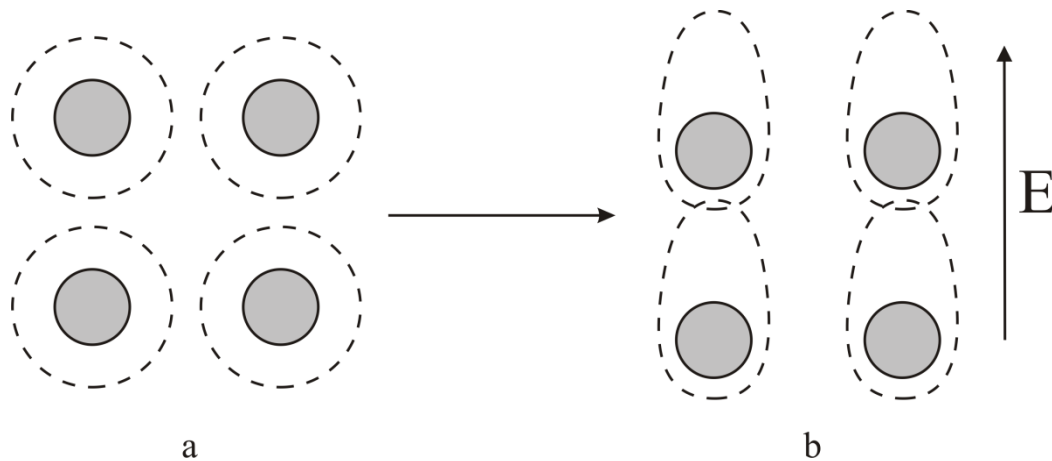
### 2.1.3.2 Physikalische Modelle

#### *Das Fasermodell*

Wie in Kapitel 2.1.3.1 erwähnt, beobachtete Winslow in partikelhaltigen ERF bei Anlegen eines elektrischen Feldes das Ausbilden von faserartigen Ketten zwischen den Elektroden in Richtung der Feldlinien [Win1949]. Partikel mit hoher relativer Permittivität  $\epsilon_r$  zeigen dabei die größten Effekte. In den Partikeln werden Dipole durch das angelegte elektrische Feld lokal polarisiert und in Richtung der Feldlinien ausgerichtet. Dadurch werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln verstärkt, was zu einem deutlichen ER-Effekt führt. Dieses Modell wird auch als ursprüngliches Polarisationsmodell bezeichnet, weil es die Polarisation der Partikel betont. Später wurde dieses Modell zum quantitativen Berechnen der Zugfestigkeit von ERF aufgegriffen und zum Polarisationsmodell weiterentwickelt.

#### *Das elektrische Doppelschicht-Modell*

Klass entwickelte für wasserhaltige ERF ein Modell, das die schnellen Ansprechzeiten der Systeme erklären sollte [Kla1967]. Seiner Meinung nach war das Fasermodell von Winslow zum Erklären des ER-Effekts nicht geeignet, da das Ausbilden von Ketten zu langsam erfolgt. In Abbildung 4 ist das Doppelschicht-Modell schematisch dargestellt. Klass postulierte bei Anwesenheit von Wasser in der ERF die Existenz einer elektrischen Doppelschicht (gestrichelte Linien) auf den Feststoffpartikeln (graue Kreise). Diese Schicht wird durch ein externes elektrisches Feld polarisiert und verzerrt. Bei Überlappen von benachbarten polarisierten Schichten bilden sich Dipolkräfte aus, die den ER-Effekt hervorrufen.

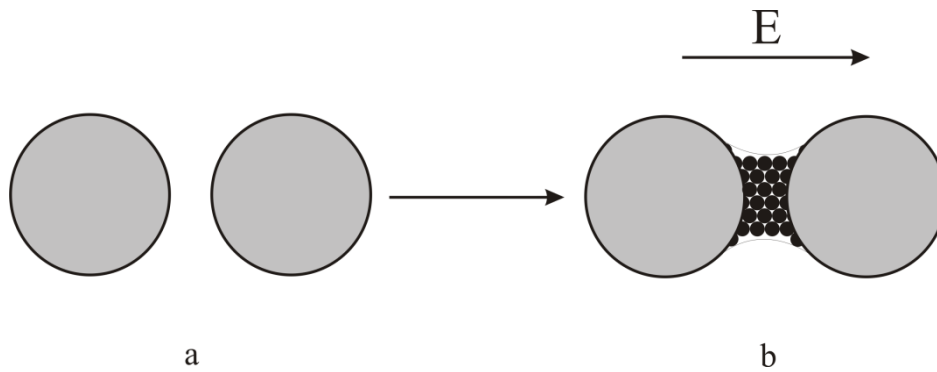


**Abbildung 4.** Schematische Darstellung des Doppelschicht-Modells (in Anlehnung an [Kla1967]). – **a** elektrische Doppelschichten (gestrichelte Linien) um Feststoffpartikel (graue Kreise) ohne elektrisches Feld; **b** Doppelschichten im elektrischen Feld.

Das Modell erklärt jedoch weder die auftretende ER-Aktivität von wasserfreien Systemen, bei denen keine elektrischen Doppelschichten vorhanden sind, noch die Zunahme der rheologischen Eigenschaften um mehrere Größenordnungen durch Überlappen von elektrischen Doppelschichten.

#### *Das Wasserbrückenmodell*

Für wasserhaltige ERF wurde ein alternatives Modell von Stangroom entworfen [Sta1983], wobei die ERF drei Bedingungen erfüllen müssen. Die Feststoffpartikel müssen hydrophil und porös sein und zudem Wasser in den Poren adsorbieren können, wobei die adsorbierte Menge den ER-Effekt bestimmt. Die Basisflüssigkeit muss dagegen hydrophob sein. Setzt man das System einem elektrischen Feld aus, bewegen sich in den Poren enthaltene Ionen aus diesen heraus. Die Ionen sind dabei von einer Wasserhülle umgeben und transportieren somit das in den Poren enthaltene Wasser an die Partikeloberfläche. Dort sammelt es sich an einer Stelle und bildet zwischen benachbarten Partikeln Wasserbrücken aus, was in Abbildung 5 schematisch dargestellt ist. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung von Wasser sind die Bindungen stark und bewirken einen beträchtlichen ER-Effekt. Bei Abschalten des elektrischen Feldes verschwindet das induzierte Dipolmoment und die Wassermoleküle bewegen sich zurück in die Poren der Partikel.



**Abbildung 5.** Schematische Darstellung des Wasserbrückenmodells zwischen porösen Partikeln (graue Kreise) von Stangroom (in Anlehnung an [Sta1983]). – **a** ohne elektrisches Feld; **b** Ansammeln von Wassermolekülen (schwarze Kreise) zwischen den Partikeln im elektrischem Feld.

Der Schwachpunkt dieses Modells liegt in der Abhängigkeit des ER-Effekts von der Oberflächenspannung des Wassers, die für alle Systeme gleich ist. Daher sollten alle ERF die gleichen Effekte zeigen, was nicht der Wahrheit entspricht. Weil das Wasserbrückenmodell Polarisationsprozesse oder dielektrische Eigenschaften vernachlässigt, reicht es zum Beschreiben des ER-Effekts nicht aus.

#### *Das Polarisationsmodell*

Das Polarisationsmodell bringt Materialeigenschaften wie die dielektrischen Eigenschaften der Flüssigkeit und der Feststoffpartikel, die elektrische Feldstärke und den Volumengehalt des Feststoffs mit rheologischen Eigenschaften der gesamten Suspension in Zusammenhang, wobei mikrostrukturelle Merkmale in der Suspension (z. B. ausgebildete Ketten) mit einbezogen werden. Die elektrorheologische Flüssigkeit wird idealisiert als Dispersion einheitlicher, harter, dielektrischer Kugeln in einem kontinuierlichen newtonschen Medium betrachtet. Harte Kugeln bedeutet, dass die Partikel ungeladen sind und keine elektrostatischen und dispersiven Wechselwirkungen zwischen ihnen und dem Dispergiermittel vor Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes auftreten. Wird ein elektrisches Feld angelegt, lagern sich die dielektrischen Kugeln zu Ketten zwischen den Elektroden zusammen. Die elektrostatische Anziehungskraft (Coulomb-Kraft) zwischen zwei benachbarten Partikeln in der Kette kann mit Gleichung 4 allgemein beschrieben werden [Hao2002].

$$F \sim \varepsilon_m \alpha^2 \beta^2 E^2 \quad (\text{Gleichung 4})$$

mit

$$\beta = (\xi - 1)/(\xi + 2) \quad (\text{Gleichung 5})$$

$$\xi = \varepsilon_p / \varepsilon_m \quad (\text{Gleichung 6})$$



$F$  ist die elektrostatische Kraft,  $a$  der Partikelradius,  $\varepsilon_p$  die relative Permittivität der Partikel,  $\varepsilon_m$  die relative Permittivität des Mediums und  $E$  die elektrische Feldstärke. Ist die Kraft zwischen den Partikeln bestimmt, können rheologische Parameter wie Schermodul und Fließgrenze berechnet werden. Angenommen die Schubspannung ist gleich der Änderung der freien Energie im elektrischen Feld in Abwesenheit von nicht-elektrostatischen Kräften, so kann die Fließgrenze  $\tau_y$  nach Gleichung 7 berechnet werden [Dav1992].

$$\tau_y \approx \frac{1}{4} \varepsilon_0 \left( -r \frac{\partial \varepsilon_{eff}}{\partial r} \right) E^2 \quad (\text{Gleichung 7})$$

Dabei ist  $r$  der Abstand zwischen zwei Partikeln und  $\varepsilon_{eff}$  die effektive relative Permittivität der ERF, in der sich die Partikel zu Ketten angeordnet haben, die gesichert werden. Aus Gleichung 7 lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der relativen Permittivitäten  $\varepsilon_p / \varepsilon_m$  und der Fließgrenze  $\tau_y$  herleiten. Die direkte Proportionalität von  $\tau_y$  zum Quadrat der elektrischen Feldstärke  $E$  ist direkt aus Gleichung 7 ablesbar. Allerdings ist die Annahme, dass Systeme aus Feststoffpartikeln mit hohen relativen Permittivitäten einen großen ER-Effekt ergeben, nicht universal gültig. So sind ERF mit Bariumtitanat-Partikeln ( $\varepsilon_{BaTiO_3} \approx 1600$ ) bei anliegender Gleichspannung erst nach Adsorption einer geringen Wassermenge ER-aktiv. Dagegen ist bei Wechselspannung kein Zusatz von Wasser notwendig, um einen ER-Effekt hervorzurufen [Zuk1993]. Ebenso scheitert das Polarisationsmodell beim Beschreiben anderer experimenteller Beobachtungen, wie z. B. der Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften von der Frequenz des elektrischen Feldes und der Leitfähigkeit der Partikel. Von Klingenberg stammt der Vorschlag, die Polarisierbarkeit  $\beta$  durch eine effektive relative Polarisierbarkeit  $\beta_{eff}$  zu ersetzen [Kli1998]. Diese kann aus dem Maxwell-Wagner-Polarisationsmodell erhalten werden [Att1994], das das Ausbilden von geladenen Grenzflächen in nichtleitenden Materialien beschreibt, wenn ein äußeres elektrisches Feld angelegt wird. Nach Gleichung 8 ist  $\beta_{eff}$  folgendermaßen definiert:

$$\beta_{eff}^2 = \beta_d^2 \frac{[(\omega t_{MW})^2 + \beta_c / \beta_d]^2 + (\omega t_{MW})^2 (1 - \beta_c / \beta_d)^2}{[1 + (\omega t_{MW})^2]^2} \quad (\text{Gleichung 8})$$

mit

$$\beta_d = (\xi - 1) / (\xi + 2) \quad \text{vgl. (Gleichung 5)}$$

$$\text{wobei } \xi = \varepsilon_p / \varepsilon_m \quad (\text{Gleichung 6})$$

$$\beta_c = (\sigma_p - \sigma_m) / (\sigma_p + 2\sigma_m) \quad (\text{Gleichung 9})$$

$$t_{MW} = \varepsilon_0 [(\varepsilon_p + 2\varepsilon_m) / (\sigma_p + 2\sigma_m)] \quad (\text{Gleichung 10})$$

$\omega$  ist die Kreisfrequenz,  $\sigma_p$  und  $\sigma_m$  sind die Leitfähigkeiten der Partikel bzw. des Mediums und  $t_{MW}$  die Relaxationszeit der Maxwell-Wagner-Polarisation. Nach Gleichung 8 hängt  $\beta_{eff}$  von  $t_{MW}$  ab und geht für große Frequenzen ( $\omega t_{MW} \rightarrow \infty$ ) in Gleichung 11 über.

$$\beta_{eff}^2 = \beta_d^2 \quad (\text{Gleichung 11})$$

Unter dieser Bedingung wird die Polarisierbarkeit somit von den relativen Permittivitäten der Partikel und des Dispersionsmediums bestimmt. Bei anliegender Gleichspannung ( $\omega t_{MW} \rightarrow 0$ ) folgt nach Gleichung 8 der in Gleichung 12 dargestellte Zusammenhang.

$$\beta_{eff}^2 = \beta_c^2 \quad (\text{Gleichung 12})$$

Somit sind bei Gleichspannung und niederfrequenter Wechselspannung die Unterschiede der Leitfähigkeit von Partikeln und Flüssigkeit entscheidend. Dieses veränderte Polarisationsmodell bildet die Basis für das verallgemeinerte Polarisationsmodell. Es beschreibt einige experimentelle Fakten nur qualitativ, beispielsweise warum Materialien mit großer relativer Permittivität nicht immer gute ER-Aktivitäten zeigen. Allerdings kann es viele Beobachtungen nicht erklären, z. B. den negativen ER-Effekt.

### *Das Leitfähigkeitsmodell*

Atten [Att1994] und Foulc [Fou1994] erarbeiteten ein Modell, bei dem der ER-Effekt durch den Quotienten  $\Gamma$  der Leitfähigkeiten von Partikel  $\sigma_p$  und Flüssigkeit  $\sigma_m$  bestimmt wird. Ist  $\sigma_p < \sigma_m$  ( $\triangleq \Gamma < 1$ ), liegt der negative ER-Effekt vor. Experimentell ergab sich eine Abhängigkeit der Anziehungskraft  $F$  von der angelegten elektrischen Feldstärke  $E$ . Bei geringer  $E$  ist  $F$  direkt proportional zu  $E^2$ , was Gleichung 13 ausdrückt. Bei hohen elektrischen Feldstärken ist  $F$  direkt proportional zu  $E$ , was anhand Gleichung 14 beschrieben werden kann.

$$F = 4\pi a^2 [\pi \ln(a/R_b)]^{-2} \varepsilon_m E^2 \Gamma^2 \quad (\text{Gleichung 13})$$

$$F = 2\pi a^2 \varepsilon_m E E_c \left\{ \ln \left[ (10\Gamma/\pi) (2E/E_c)^{1/2} \right] \right\}^2 \quad (\text{Gleichung 14})$$

Dabei ist  $E_c$  eine Konstante und  $R_b$  der Radius der sogenannten Kontaktzone. Das ist die Fläche, durch welche der Strom von den kugelförmigen Partikeln zur Elektrode fließt. Die Fließgrenze  $\tau_y$  der elektrorheologischen Flüssigkeit hängt ebenfalls vom Betrag der elektrischen Feldstärke ab. Während für geringe Feldstärke  $\tau_y \sim E^2$  ist, gilt für hohe Feldstärken  $\tau_y \sim E^{1.5}$  [Dav1997].

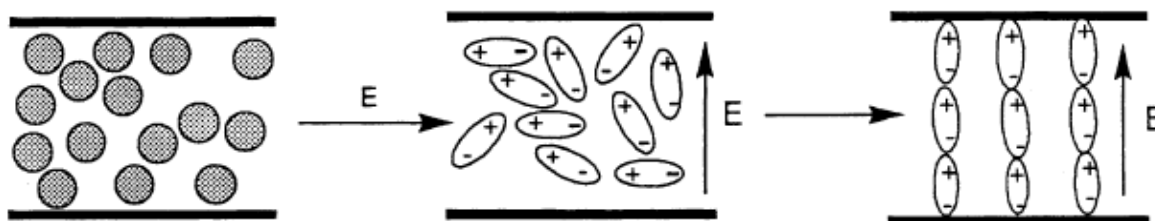
Das Leitfähigkeitsmodell kann Phänomene beschreiben, die nicht mit dem Polarisationsmodell erklärt werden können, z. B. die Stromdichte, die Fließgrenze und die Temperaturabhängigkeit der ERF. Jedoch kann das Leitfähigkeitsmodell nur für den Fall einer bereits ausgebildeten Mikrostruktur der ERF verwendet werden. Es berücksichtigt lediglich die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln unabhängig von den mikrostrukturellen Veränderungen nach Anlegen eines elektrischen Feldes. Deshalb kann es dynamische Phänomene wie Ansprechzeiten der Fluide nicht erklären. Zudem sind experimentelle Ergebnisse bekannt, die gegen den Mechanismus des Leitfähigkeitsmodells sprechen.

Der größte Nachteil des Polarisations- und Leitfähigkeitsmodells ist das Vernachlässigen von dynamischen Prozessen in den ERF. Khusid [Khu1995] berücksichtigte diese und untersuchte den Effekt der Leitfähigkeit sowohl auf die durch das elektrische Feld induzierte Partikelaggregation, als auch auf die Grenzflächenpolarisation. Die abgeleitete Theorie ist qualitativ hochwertig und besser als Polarisations- und Leitfähigkeitsmodell. Dennoch zeigt sie einige Widersprüche zu experimentellen Befunden. Der Grund hierfür liegt in den beiden von Khusid gemachten und für ERF nicht immer gültigen Annahmen. Er setzte voraus, dass die dispergierten Partikel und die Flüssigkeit keine dielektrische Dispersion bilden (keine Abhängigkeit der relativen Permittivität von der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes zeigen). Zusätzlich nahm er eine im Vergleich zur Polarisationsrate sehr langsame Variation des elektrischen Feldes an.

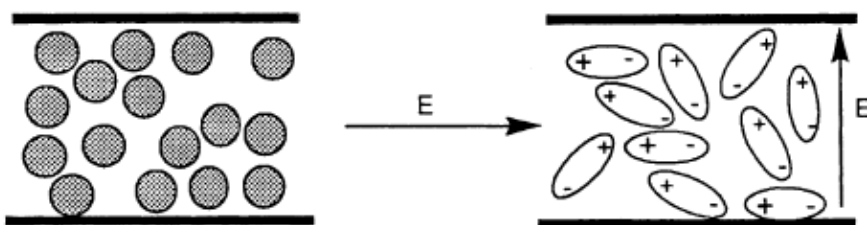
Alle bisher veröffentlichten Modelle haben den schwerwiegenden Nachteil, dass sie die Fließgrenze einer ERF nicht aufgrund der physikalischen Eigenschaften ihrer Komponenten und der Einsatzbedingungen (Feldstärke, Temperatur, Frequenz, etc.) voraussagen können.

*Das dielektrische Verlustmodell*

Das von Hao und Mitarbeitern entwickelte dielektrische Verlustmodell zum Erklären des ER-Effekts beruht auf experimentellen Beobachtungen [Hao2002]. Es betrachtet zwei in Abbildung 6 dargestellte dynamische Prozesse bei Anlegen eines elektrischen Feldes an eine ERF.



(a)



(b)

**Abbildung 6.** Schematische Darstellung des Verhaltens von Partikeln im elektrischen Feld nach Hao [Hao2002] (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlags). – **a** ER-aktive Partikel; **b** ER-inaktive Partikel.

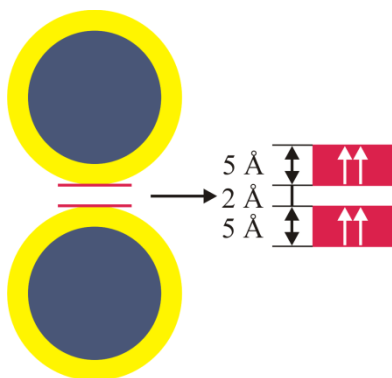
Den ersten Prozess bildet die Polarisierung der Partikel im elektrischen Feld, welche von der relativen Permittivität der Partikel bestimmt wird. Der zweite Prozess unterscheidet ER-Partikel von anderen Partikeln und ist für die ER-Aktivität entscheidend. Die polarisierten Partikel richten sich entlang der elektrischen Feldlinien aus und bilden geordnete Ketten, wie in Abbildung 6a zu sehen ist. Als Grund hierfür wird ein vergleichsweise großer dielektrischer Verlustfaktor  $\tan \delta$  (Definition siehe Kapitel 2.4.1, Gleichung 20) von 0,1 bei 1000 Hz genannt. Es entstehen viele gebundene Oberflächenladungen und die Partikel richten sich bereits bei relativ niedrigen elektrischen Feldern aus. Weisen die Partikel einen zu kleinen dielektrischen Verlust auf, werden zu wenige Oberflächenladungen erzeugt. Da die Dipolvektoren ungeordnet vorliegen, mitteln sich die Kräfte zwischen den Partikeln – wie in Abbildung 6b schematisch gezeigt – aus.

Die Existenz eines großen dielektrischen Verlusts als Voraussetzung für ER-Aktivität wird von theoretischen Arbeiten von Hao belegt [Hao1999]. Diese basieren auf der Annahme, dass

die in einer ERF zufällig verteilten Partikel bei Anlegen eines elektrischen Feldes geordnete Strukturen ausbilden und somit die Entropie des gesamten Systems abnimmt. Daraus und aus der Annahme des alleinigen Beitrags der Grenzflächenpolarisation zum ER-Effekt können auch Kriterien für den positiven und negativen ER-Effekt abgeleitet werden, auf die hier nicht näher eingegangen wird. Der Einfluss des Volumenanteils  $\Phi$  des Feststoffs in der ERF auf den gezeigten ER-Effekt wurde experimentell von Pavlínek et al. bestätigt [Pav2000]. Auf Basis des dielektrischen Verlustmodells wurde auch eine Gleichung für die Fließgrenze abgeleitet [Hao2000], die hier nicht weiter diskutiert wird.

### Modelle für den GER-Effekt

Der durch Wen et al. entdeckte GER-Effekt [Wen2003] konnte mit den bis dato bekannten Modellen nicht erklärt werden, da die gemessenen Fließgrenzen die von dielektrischen ERF theoretisch erreichbaren Werte um eine Zehnerpotenz übertrafen und eine lineare Abhängigkeit zwischen Fließgrenze und elektrischer Feldstärke beobachtet wurde. Für den dort auftretenden Mechanismus wurden bisher mehrere Modelle veröffentlicht, die sich geringfügig voneinander unterscheiden. Alle GER-Fluide sind nach demselben Prinzip aufgebaut. Die Feststoffpartikel der Systeme bestehen aus Nanopartikeln mit einer Kern-Hülle-Struktur. Den Kern bildet ein Material mit hoher relativer Permittivität während die Hülle aus organischen Verbindungen mit großem Dipolmoment besteht.



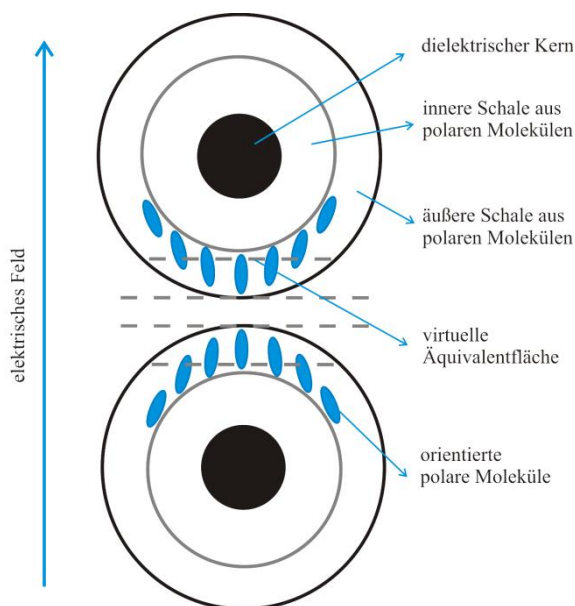
**Abbildung 7.** Schematische Darstellung der gesättigten Oberflächenpolarisation nach Wen et al. [Wen2003] (mit freundlicher Genehmigung der Nature Publishing Group). – Paralleles Ausrichten der Dipole (Pfeile) in Harnstoffschicht (gelb) um Bariumtitanatkerne (blau).

Zum Erklären des von ihnen entdeckten GER-Effekts führten Wen et al. das Modell der „gesättigten Oberflächenpolarisation“ ein [Wen2003]. Die suspendierten Partikel weisen eine sehr hohe relative Permittivität von 60 (bei 10 Hz) auf, welche durch das große Dipolmoment der in der Partikelhülle enthaltenen Harnstoffmoleküle ( $\mu_{\text{Harnstoff}} = 4,6 \text{ D}$ ) bedingt ist. Bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes aggregieren die polarisierten Partikel zu Säulen,

die sich in Richtung der Feldlinien anordnen und für die hohen Fließgrenzen verantwortlich sind, wenn die Suspension in senkrechter Richtung zum elektrischen Feld geschert wird. In der Kontaktregion der Partikel richten sich die Oberflächendipole der Harnstoffschicht parallel zueinander aus, was in Abbildung 7 schematisch dargestellt ist, wobei die Pfeile die Richtung der Dipole symbolisieren. Die vorliegende parallele Ausrichtung, die energiereicher als eine antiparallele Ausrichtung ist, wird von den Autoren anhand von zwei Argumenten begründet. Erstens wegen der großen relativen Permittivität der Harnstoffschicht, welche ein Abstoßen von parallel ausgerichteten Dipolen reduziert. Zweitens vermindern die über den Spalt zwischen den Dipolen wirkenden Anziehungskräfte die Gesamtenergie dermaßen, dass das entropische Bestreben nach einer zufälligen Dipolanordnung kompensiert wird. Anhand von Beispielrechnungen, die gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen, belegen die Autoren die Gültigkeit des entworfenen Modells.

Ein alternatives Modell für den GER-Effekt beschreiben Shen et al. [She2009]. Sie beweisen anhand eines Gegenexperiments, dass der Ursprung des riesigen ER-Effekts in der dünnen Schicht aus polaren Molekülen um die dispergierten Feststoffpartikel liegt. Wird diese thermisch entfernt, zeigen Suspensionen der Partikel in Siliconöl nur noch den „normalen“ ER-Effekt. Den Mechanismus des GER-Effekts erklären Shen et al. mit hohen lokalen elektrischen Feldstärken  $E_{loc}$ , die sich nach Anlegen eines externen elektrischen Feldes  $E$  zwischen den zu Ketten zusammengelagerten, polarisierten Nanopartikeln ausbilden. Das Verhältnis  $E_{loc} / E$  ist sowohl von  $d / a$  als auch von  $\epsilon_p / \epsilon_m$  abhängig, wobei  $d$  die Spaltbreite zwischen den Partikeln,  $a$  der Radius der Partikel und  $\epsilon_p$  und  $\epsilon_m$  die relativen Permittivitäten der Partikel und der Flüssigkeit sind. Trotz der zwischen den Partikeln herrschenden hohen Feldstärken kommt es nur selten zu Durchschlägen im Dispergiermedium. Die polaren Moleküle sind schwach mit der Adsorptionsenergie  $U_{ad}$  an die Partikeloberfläche gebunden, wobei  $U_{ad}$  geringfügig größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist. Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante. Dennoch können die polaren Moleküle Rotationsbewegungen ausführen und sich daher in Richtung eines starken elektrischen Feldes ausrichten. Das bedeutet, der Betrag von  $\mu E_{loc}$  – mit dem Dipolmoment  $\mu$  – ist vergleichbar mit  $U_{ad}$  und geringfügig größer als  $k_B T$ . Bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes richten sich die auf der Partikeloberfläche zufällig verteilten polaren Moleküle aus und ordnen sich in der Kontaktregion der Partikel bei entsprechend hohen  $E_{loc}$  parallel zueinander an. Zwei Arten von Wechselwirkungen zwischen den Partikeln müssen in Betracht gezogen werden. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen  $f_{mm}$  zwischen den polaren Molekülen und die Dipol-Ladungs-Wechselwirkungen  $f_{me}$  zwischen den polaren Molekülen und der Polarisationsladung der Feststoffpartikel. Aus Berechnungen ist

bekannt, dass der PM-ER Effekt hauptsächlich durch letztere Wechselwirkung bestimmt wird. Mit diesen Annahmen leiten Shen et al. eine Gleichung für die Anziehungskraft zwischen Ladungen und polaren Molekülen in einer Einheitszelle der ERF ab. Diese Formel enthält unter anderem die lineare Abhängigkeit zwischen Fließgrenze und elektrischer Feldstärke und die umgekehrte Proportionalität zwischen Fließgrenze und Partikelradius. Durch Abnahme des Partikelradius wird gleichzeitig die Sedimentationsstabilität der ERF verbessert, jedoch auch die Viskosität der ERF ohne elektrisches Feld erhöht. Der Einsatz von kleineren polaren Molekülen mit größeren Dipolmomenten bewirkt nach dem abgeleiteten Zusammenhang ein Steigern der Fließgrenze. Zusätzlich können Moleküle mit größeren Dipolmomenten bei geringeren elektrischen Feldstärken leichter ausgerichtet werden. Durch optimales Einstellen der Parameter sollten laut den Ausführungen der Autoren mit den PM-ERF Fließgrenzen im Megapascalbereich möglich sein [She2009].



**Abbildung 8.** Schematische Darstellung der Verhältnisse in zwei angenäherten Partikeln einer GERF im elektrischen Feld nach Tan et al. [Tan2009] (mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society). – Ausrichten von polaren Molekülen (blau) in der äußeren Partikelhülle bei Anlegen eines elektrischen Feldes.

Ein beinahe identisches Modell zu Shen et al. stellt das von Tan et al. beschriebene Modell der „gesättigten Orientierungspolarisation“ dar [Tan2009]. Die Autoren unterteilen die polare Hülle der Partikel in eine innere und eine äußere Schicht, wobei die Moleküle in der äußeren Schicht frei beweglich sind. In Abbildung 8 sind zwei benachbarte Partikel einer GERF schematisch dargestellt. Bei Anlegen eines externen elektrischen Feldes wird bei Überschreiten einer bestimmten Feldstärke die maximale Orientierungspolarisation der polaren Moleküle in der Hülle erreicht, d. h. alle Dipole richten sich gleich aus. Die Autoren

bezeichnen diesen Zustand der Orientierungspolarisation als gesättigt. Mit Hilfe von speziellen Berechnungen (engl. *finite element approach*, FEA) konnte gezeigt werden, dass das lokale elektrische Feld in einer kleinen Fläche der äußeren Hülle zweier benachbarter Partikel zum Maximieren der Orientierungspolarisation ausreicht. Im Gegensatz zu Shen et al. verwenden Tan et al. die attraktive Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen, um die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Partikeln in der ERF zu beschreiben. Sie schlussfolgern, dass der GER-Effekt aufgrund der Wechselwirkung zwischen den an beiden Enden verbundenen polaren Molekülen in den äußeren Schichten der Partikel zustande kommt. Ist diese Struktur in der äußeren Partikelhülle ausgebildet, kann sie nur durch eine große Kraft wieder zerstört werden, z. B. durch Scheren mit einer entsprechenden Schubspannung. Tendenziell wird bei kleineren Partikeln eine größere Schubspannung benötigt, da die maximale Orientierungspolarisation in der äußeren Hülle leichter erreicht werden kann. Bei zu geringen Partikelradien reicht das lokale elektrische Feld nicht mehr aus, um die Orientierungspolarisation der polaren Moleküle zu sättigen. Daher nehmen bei Partikelradien unter 10 nm die Fließgrenzen der ERF wieder ab.

#### **2.1.4 Elektrorheologische Flüssigkeiten aus Silica-Materialien**

Heterogene elektrorheologische Flüssigkeiten sind Dispersionen von Feststoffpartikeln in einer nichtleitenden Flüssigkeit. Die Partikel besitzen entweder eine hohe relative Permittivität und sind somit leicht polarisierbar oder weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf. Eine zu große Leitfähigkeit der Partikel führt allerdings zu Stromfluss durch die ERF und ist unerwünscht. Um dieses Problem zu umgehen, können die Partikel entweder mit einer dünnen nichtleitenden Hülle geschützt oder in die Poren eines Wirtmaterials eingelagert werden. Als derartige Wirtmaterialien wurden bereits Zeolithe, aber auch poröse Silica-Materialien (siehe Kapitel 2.2) eingesetzt. Diese besitzen selbst eine gewisse ER-Aktivität, die durch adsorbierte Feuchtigkeit aus der Umgebung hervorgerufen wird. In einer Dispersion von 20 % (g/g) eines Silica-Materials mit der Bezeichnung MCM-41 in Siliconöl bildet sich bei 3 kV/mm eine dynamische Fließgrenze  $\tau_y$  von 90 Pa aus [Cho2000]. Der Gehalt an Wasser im Feststoff beträgt dabei 6 % (g/g). Bei Scheren des Fluids mit  $1000 \text{ s}^{-1}$  steigt die Schubspannung von 100 Pa ohne elektrisches Feld auf 150 Pa bei 3 kV/mm an. Werden in die Poren der Silica-Materialien geeignete Additive eingebracht, nimmt die ER-Aktivität zu. In Tabelle 1 sind verschiedene ER-aktive Systeme mit ihren Additiven und den rheologischen Eigenschaften im elektrischen Feld aufgelistet.



**Tabelle 1.** Schubspannung  $\tau$  und Fließgrenze  $\tau_y$  von elektrorheologischen Flüssigkeiten mit unterschiedlicher Zusammensetzung im elektrischen Feld. – Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Gleichspannung, \* FG in % (g/g).

Silica-Material	FG (% L/L)	Additiv (g/g)	$\tau_{(0 \text{ kV/mm})}$ (Pa)	$\tau_{(x \text{ kV/mm})}$ (Pa)	$\tau_{y(x \text{ kV/mm})}$ (Pa)
MCM-41 [Cho2000]	20*	-	100	150 <sub>(3)</sub>	90 <sub>(3)</sub>
MCM-41 [Fan2010]	5	5 % Polypyrrol	300	600 <sub>(1)</sub>	37 <sub>(1)</sub>
MCM-41 [Cho2004]	5	10 % Polyanilin	70	150 <sub>(3)</sub>	80 <sub>(3)</sub>
MCM-41 [Che2008]	5	7 % Triethanolamin	100	250 <sub>(3)</sub>	170 <sub>(3)</sub>
SBA-15 [Cho2002]	5*	37 % Polyanilin	45	47 <sub>(1)</sub>	-

Cho et al. berichten von einer elektrorheologisch aktiven Suspension, die 5 % (L/L) eines Feststoffs in Siliconöl enthält [Cho2002]. Dieser Feststoff besteht aus einem weiteren Silica-Material mit dem Namen SBA-15, in dessen Poren sich Polyanilin befindet. Der Anteil des Polymers im Feststoff liegt bei 37 % (g/g) und verursacht einen Anstieg der Schubspannung um 2 Pa, wenn die Suspension im elektrischen Feld bei einer Feldstärke von 1 kV/mm mit  $1000 \text{ s}^{-1}$  geschert wird. Eine Fließgrenze wird nicht genannt. Trotz der marginalen Zunahme der Schubspannung bezeichnen die Autoren das gewählte System als ideale ERF. Die gleiche Arbeitsgruppe beschreibt die elektrorheologischen Eigenschaften einer Dispersion, die anstelle von SBA-15 MCM-41 enthält und deutlich größere Effekte aufweist [Cho2004]. Die Schubspannung steigt von 70 Pa auf 150 Pa, wenn die Dispersion einem elektrischen Feld von 3 kV/mm ausgesetzt wird. Dabei liegt der Anteil des Polyanilins im Feststoff bei 10 % (g/g) und damit deutlich niedriger als bei der ERF mit SBA-15. Die im elektrischen Feld entstehende Fließgrenze beträgt 80 Pa bei 3 kV/mm, während die Dispersion ohne elektrisches Feld keine messbare Fließgrenze besitzt. Die in der ERF gemessene Stromdichte ist mit  $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  fast vernachlässigbar. Als Ursache für die ER-Aktivität diskutierten die Autoren die bessere Polarisierbarkeit der modifizierten Feststoffpartikel. Eine Abhängigkeit der Fließgrenze von der elektrischen Feldstärke wird jedoch nicht erwähnt.

Als stark polarisierbares Additiv wird neben Polyanilin auch Polypyrrol in Silica-haltigen elektrorheologischen Flüssigkeiten eingesetzt. Fang et al. berichten, dass sich die Schubspannung einer Dispersion von mit Polypyrrol modifiziertem MCM-41 verdoppelt, wenn die ERF bei 1 kV/mm mit  $1000 \text{ s}^{-1}$  geschert wird [Fan2010]. Die Fließgrenze bei dieser Feldstärke beträgt 37 Pa, ohne elektrisches Feld zeigt die Dispersion newtonsches Verhalten. Zwischen  $\tau_y$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  liegt gemäß dem Leitfähigkeitsmodell ein exponentieller Zusammenhang vor, der für niedrige Feldstärken  $\tau_y \sim E^2$  und für hohe Feldstärken  $\tau_y \sim E^{1,5}$  beträgt [Dav1997, Cho2001].

Neben Polymeren wurden auch organische Verbindungen mit großem Dipolmoment und stark polarisierbaren funktionellen Gruppen als Additive für elektrorheologische Flüssigkeiten getestet. Cheng et al. lagerten 7 % (g/g) Triethanolamin in MCM-41 ein und stellten eine Dispersion mit 5 % (L/L) Feststoffgehalt in Siliconöl her [Che2008]. Ohne elektrisches Feld weist diese Dispersion bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  eine Schubspannung von 100 Pa auf, während sie bei 3 kV/mm bis auf 250 Pa ansteigt. Es bildet sich eine Fließgrenze von 170 Pa bei 3 kV/mm aus, während im feldfreien Zustand keine Fließgrenze messbar ist.

In dieser Arbeit wird ein neues System von elektrorheologischen Flüssigkeiten beschrieben. Als Additive werden erstmals ionische Flüssigkeiten eingesetzt, die durch ihren ionischen Charakter im elektrischen Feld stark beeinflusst werden (siehe Kapitel 2.3).

## 2.2 Mesoporöse Silica-Materialien

Materialien, die in ihrem Inneren Hohlräume aufweisen, bezeichnet man als porös. Sie sind technisch im Bereich Adsorption und Filtration von großem Interesse. Je nach Größe der Poren werden diese Stoffe nach einer Definition der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC) in verschiedene Klassen eingeteilt [Rou1994]. Materialien mit einem Porendurchmesser unter 2 nm nennt man mikroporös. Prominente Vertreter dieser Klasse sind Aktivkohle oder Zeolithe, die heute in industriellen Prozessen eine wichtige Rolle einnehmen. Liegt der Porendurchmesser des Stoffes über 50 nm, spricht man von Makroporosität. Poren, deren Durchmesser zwischen dem von Mikro- und Makroporen liegen, werden als Mesoporen bezeichnet.

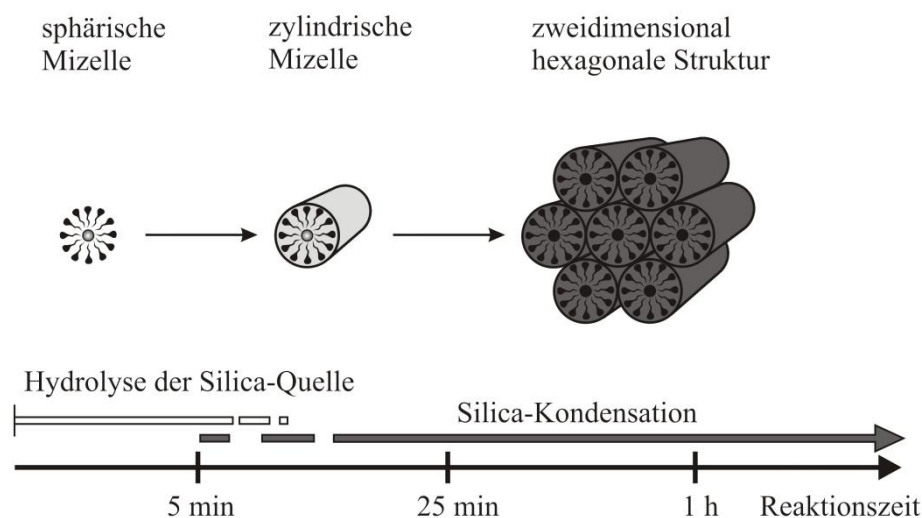
Das Interesse an mesoporösen Substanzen wurde durch die Synthese von geordneten mesoporösen Silica-Materialien durch Beck et al. im Jahr 1992 entscheidend gefördert [Bec1992]. Die neu entdeckten amorphen Materialien besaßen eine regelmäßig angeordnete Silica-Struktur mit einheitlicher Porengröße, welche durch Hydrothermalsynthese mit geeigneten Templaten hergestellt wurde. Als Bezeichnung für diese neue Materialklasse etablierte sich der Begriff der geordneten mesoporösen Materialien (engl. *ordered mesoporous materials*, OMM). Der erste Vertreter der sogenannten M41S-Familie besaß ein weitreichendes, hexagonal angeordnetes Porensystem und wurde MCM-41 genannt. Aber auch lamellare und kubisch geordnete Porensysteme wurden im Laufe der Zeit hergestellt. Durch Verwenden von neutralen Polymermolekülen als Templat synthetisierten Zhao et al. 1997 an der Santa Barbara Universität in Kalifornien eine neuartige Unterfamilie von geordneten mesoporösen Silica, die im Gegensatz zu MCM-41 bessere Strukturstabilität aufweisen [Zha1998]. Den Vertreter mit zweidimensional hexagonal angeordneten Poren nannten die Forscher SBA-15. Dieser besitzt synthesebedingt neben Mesoporen auch Mikroporen in den Porenwänden [Mey2007].

### *Synthese von SBA-15*

SBA-15 wird im sauren wässrigen Medium unter Verwenden einer Silica-Quelle – meist Tetraethoxysilan (TEOS) – und dem Triblock-Copolymer Pluronic<sup>®</sup> P123 synthetisiert. Bei diesem Tensid handelt es sich um ein Polymer aus zwei Polyethylenoxid-Blöcken (EO<sub>x</sub>), welche über einen längeren Polypropylenoxid-Block (PO<sub>x</sub>) miteinander verbunden sind (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>). Das Polymer bildet in wässriger Lösung Micellen aus, wobei sich die

hydrophoberen Polypropylenoxid-Einheiten zu kugelförmigen Gebilden zusammenrollen und die hydrophileren Polyethylenoxid-Einheiten in die wässrige Lösung hineinragen [Mey2007]. Dadurch bildet sich eine supramolekulare Struktur aus, um die sich eine Silica-Hülle anordnen kann. In dieser Hülle kondensieren während der folgenden hydrothermalen Behandlung bei Temperaturen von 80–100 °C TEOS-Einheiten zu einem SiO<sub>2</sub>-Netzwerk. Das Templat wird im letzten Reaktionsschritt durch Calcinieren oder durch Flüssigextraktion aus dem System entfernt. Letztere Methode stellt das ökonomischere der beiden Verfahren dar, denn das verwendete Templat wird nicht thermisch zerstört sondern kann nach der Extraktion zurückgewonnen werden.

Der genaue Ablauf des ersten Reaktionsschrittes wurde in der Vergangenheit anhand vieler möglicher Mechanismen diskutiert. Im Folgenden sollen nur die beiden am häufigsten genannten Mechanismen erwähnt werden. Nach dem Flüssigkristall-Templat-Mechanismus (engl. *liquid crystal templating*, LCT) bildet sich zunächst unabhängig von der anorganischen Spezies eine Flüssigkristallphase der Tenside aus. Um diese vorgeformte Struktur kondensieren anschließend die Silicat-Einheiten. Durch Variation der Temperatur, der Reaktionszeit und des pH-Werts kann während der hydrothermalen Synthese der Porendurchmesser und somit auch die Dicke der Porenwände verändert werden. Alternativ ist ein Mechanismus denkbar, bei dem Silicat-Ionen am Ausbilden der supramolekularen Tensidstruktur beteiligt sind und somit kooperative Selbstorganisation (engl. *cooperative self assembly*) von Tensidmicellen und Silica-Vorstufen unter der kritischen Micellenkonzentration ermöglichen.



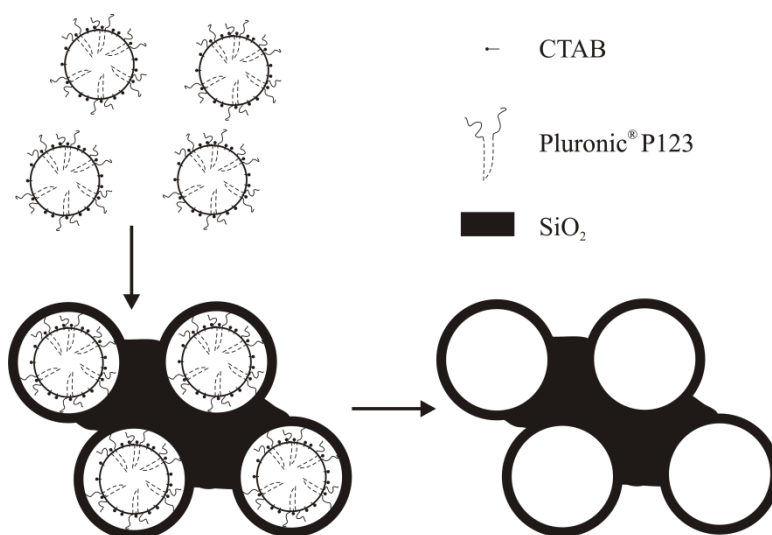
**Abbildung 9.** Anfangsstadien der SBA-15 Synthese nach Zholobenko et al. (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlags) [Zho2008].

Eine Studie von Zholobenko et al. mit Hilfe von Röntgen- und Neutronenstreuung belegt, dass die Synthese von SBA-15 nach dem kooperativen Selbstorganisationsmechanismus abläuft [Zho2008]. Die drei Anfangsstadien des Mechanismus sind in Abbildung 9 schematisch dargestellt. Zunächst bilden sich in der Reaktionslösung nur kugelförmige Micellen von Pluronic<sup>®</sup> P123 aus. Im zweiten Schritt der Reaktion entstehen anorganisch-organische Hybridmicellen, wobei die kugelförmigen Micellen in eine zylindrische Form übergehen. Dies geschieht noch bevor das geordnete SBA-15 ausfällt. Im dritten Schritt findet die Aggregation der Micellen zu einer zweidimensional hexagonalen Struktur statt. Es bildet sich somit erst ein Niederschlag, wenn sich die hybriden zylindrischen Mizellen zu zweidimensional hexagonalen Strukturen organisieren. Zunächst sind die Zylinder nur schwach über ihre Außenhüllen in der hexagonalen Matrix verbunden. Mit fortlaufender Synthese füllen sich die Zwischenräume der Zylinder mit Silicat-Ionen, die untereinander Kondensationsreaktionen eingehen und somit ein Vernetzen zwischen den Außenhüllen der zylindrischen Micellen bewirken. Nach einer Stunde Reaktionszeit ist die Elektronendichte in den Zwischenräumen der Micellen beinahe so hoch wie die in den Außenhüllen der Micellen. Die Kondensation der Silicat-Einheiten dauert bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C noch weitere 20 Stunden an. Zu diesem Zeitpunkt ist der innere Radius der erhaltenen SBA-15 Strukturen gleich dem Durchmesser des PO<sub>x</sub>-Kerns in der zylindrischen Silica-Tensid-Micelle. Das nachfolgende hydrothermale Behandeln der Synthesemischung bei erhöhter Temperatur (meist im Bereich 80–100 °C) und das anschließende Calcinieren führen zu einer weiteren Kondensation und zum Verdichten der Struktur, wobei die Porengröße des SBA-15 ansteigt. Nach der Synthese weist das hergestellte SBA-15 eine hohe Ordnung und eine große thermische Stabilität auf.

#### *Eigenschaften von SBA-15*

Die makroskopische Morphologie von SBA-15 wird in der Literatur als „weizenartig“ beschrieben. Viele gekrümmte, stäbchenförmige Partikel mit einer Länge von unter 1 µm bilden zusammen größere Aggregate. Diese ähneln in ihrer Gestalt den Ähren des Weizens und besitzen Größen von bis zu 80 µm. Durch den Prozess des Calcinierens verändert sich die äußere Gestalt der SBA-15 Partikel nicht, was die thermische Stabilität der makroskopischen Struktur beweist. TEM-Aufnahmen belegen die zweidimensional hexagonale Struktur (*p6mm*) und zeigen geordnete hexagonale Anordnungen von Mesoporen und eine eindimensionale Kanalstruktur. Der Porendurchmesser und die Wandstärke können durch Variation der Synthesebedingungen eingestellt werden. Generell führen höhere Temperaturen oder längere

Reaktionszeiten zu größeren Porendurchmessern und dünneren Wandstärken. Mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen können die charakteristischen Größen der Porenstruktur ermittelt werden. Die erhaltenen Isothermen (Typ IV-Isothermen) zeigen die einheitliche Verteilung der Porengröße anhand einer schmalen Hystereseschleife (H1-Hysterese) bei hohen relativen Drücken. In diesem Bereich findet die Kondensation des Stickstoffs in die Kanäle bzw. das Verdunsten des Stickstoffs aus den Kanälen der Mesoporen statt. Je nach den Reaktionsbedingungen wurden für SBA-15 spezifische Oberflächen im Bereich 690–920 m<sup>2</sup>/g, Porendurchmesser von 5–9 nm und Gesamtporenvolumina im Intervall 0,6–1,2 cm<sup>3</sup>/g ermittelt. Durch Zugabe von organischen Cosolventien in die Reaktionsmischung können Porendurchmesser von bis zu 30 nm erreicht werden [Zha1998].



**Abbildung 10.** Schematische Darstellung der gemischten Pluronic® P123-CTAB-Micellen und des Bildens der endgültigen Mesoporenstruktur (mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Verlags) [Ma2003].

Neben der Porengröße kann durch geeignete Verfahren auch die Gestalt der SBA-15 Partikel beeinflusst werden. Ma et al. erreichten durch Verwenden des Cotemplats Hexadecyltrimethylammoniumbromid (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN, CTAB) und des Cosolvens Ethanol die Synthese von kugelförmigen SBA-15 Partikeln mit Durchmessern von bis zu 6 µm und Porenradien von 10 nm [Ma2003]. Dabei wurden die Edukte nach dem Mischen zunächst für wenige Stunden bei 80 °C und anschließend für längere Zeit bei einer höheren Temperatur hydrothermal behandelt, bevor die Template durch Calcinieren oder Extrahieren entfernt wurden. Ohne den Einsatz von Ethanol konnten keine perfekten SBA-15 Kugeln hergestellt werden. Für die kugelförmige Gestalt sind während der Synthese gebildete Mischmicellen aus Pluronic® P123 und CTAB verantwortlich, die in Abbildung 10 schematisch dargestellt sind. Da sich diese Mischmicellen nicht regelmäßig anordnen, wird die hexagonale Porenstruktur

verkürzt. Somit wird keine weitreichende Fernordnung erreicht und es entstehen Kugeln. Diese bilden sich bereits im ersten Schritt der Reaktion, noch bevor die hydrothermale Behandlung erfolgt. Die fehlende Fernordnung der Mesoporen in den Partikeln wurde mit Hilfe von TEM-Aufnahmen gezeigt. Trotz veränderter Gestalt weist kugelförmiges SBA-15 bei Stickstoffsorptionsmessungen eine Typ IV-Isotherme mit klar definierter Hysteresestufe auf. Diese wird durch Füllen der Mesoporen aufgrund von Kapillarkondensation hervorgerufen. Die spezifischen Oberflächen, Gesamtporenvolumina und Porenradien von kugelförmigem SBA-15 sind mit denen von stäbchenförmigem SBA-15 vergleichbar.

#### *Verwendung von SBA-15*

Durch die Synthese von geordneten mesoporösen Materialien wurde die zwischen mikroporösen Zeolithen und makroporösen Gläsern bestehende Lücke innerhalb der „Familie“ der porösen Materialien geschlossen. Für SBA-15 ergeben sich daher die gleichen Anwendungsmöglichkeiten wie für Zeolithe, wobei die geringere thermische Stabilität aufgrund der fehlenden kristallinen Struktur berücksichtigt werden muss. So können sie als Molekularsieve zur Adsorption und Separation von Gas- oder Flüssigkeitsgemischen eingesetzt werden, vor allem in der Chromatographie [Ma2003]. Der größere Porendurchmesser von SBA-15 im Vergleich zu Zeolithen ermöglicht dabei die Adsorption von größeren Molekülen. Durch Modifizieren der Silanolgruppen können katalytisch aktive Spezies auf der Oberfläche des SBA-15 fixiert werden und für alle Arten von katalytischen Reaktionen verwendet werden [Val2002]. Schließlich wurde SBA-15 bei der Herstellung von mesoporösen Kohlenstoffen im sogenannten Nanocasting-Verfahren eingesetzt. Das mesoporöse Silica-System wird mit einer kohlenstoffhaltigen Spezies gefüllt, die anschließend durch geeignete Verfahren zu reinem Kohlenstoff umgesetzt wird. Durch Behandeln mit Flusssäure oder heißer Natronlauge wird die Silica-Matrix abschließend aufgelöst. Zurück bleibt ein mesoporöses System aus Kohlenstoff mit stabiler Struktur, da in SBA-15 die Mesoporen durch in den Porenwänden vorliegende Mikroporen miteinander verbunden sind [Xu2007].

## 2.3 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, IL) sind Salze mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C. Somit unterscheiden sie sich deutlich von anorganischen Salzen (z. B. Natriumchlorid), obwohl sie ebenso ausschließlich aus Ionen aufgebaut sind. Liegt der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeiten im Bereich der Zimmertemperatur oder darunter, spricht man von RTIL (engl. *room temperature ionic liquids*).

Die Geschichte der ionischen Flüssigkeiten begann 1914 mit der Synthese von Ethylammoniumnitrat durch Walden [Wal1914]. Hurley und Wier entwickelten 1948 die ersten IL mit Chloridoaluminationen, die jedoch feuchtigkeitsempfindlich sind [Hur1951]. Bis 1992 wurden Studien hinsichtlich deren Einsatzes als Reaktionsmedien für katalytische Prozesse durchgeführt [Bon1986, Cha1990]. Einen großen Fortschritt bei der Forschung mit ionischen Flüssigkeiten brachte die Synthese und Charakterisierung von hydrolyse- und luftstabilen IL durch Wilkes, die Imidazoliumionen enthalten [Wil1992]. Seit diesem Zeitpunkt nahm das Interesse an ionischen Flüssigkeiten immer stärker zu und die Forschungsaktivitäten wurden intensiviert. Dies war und ist bedingt durch die große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten von Anionen und Kationen, die – bei Berücksichtigen der heute bekannten Ionen – laut Plechkova und Seddon bei mindestens einer Million liegt [Ple2008]. Durch geschickte Wahl der Ionen können die Eigenschaften der IL gezielt eingestellt werden, was deren Einsatz in einer Vielzahl von unterschiedlichen Anwendungen denkbar macht [Ple2008, Cas2010].

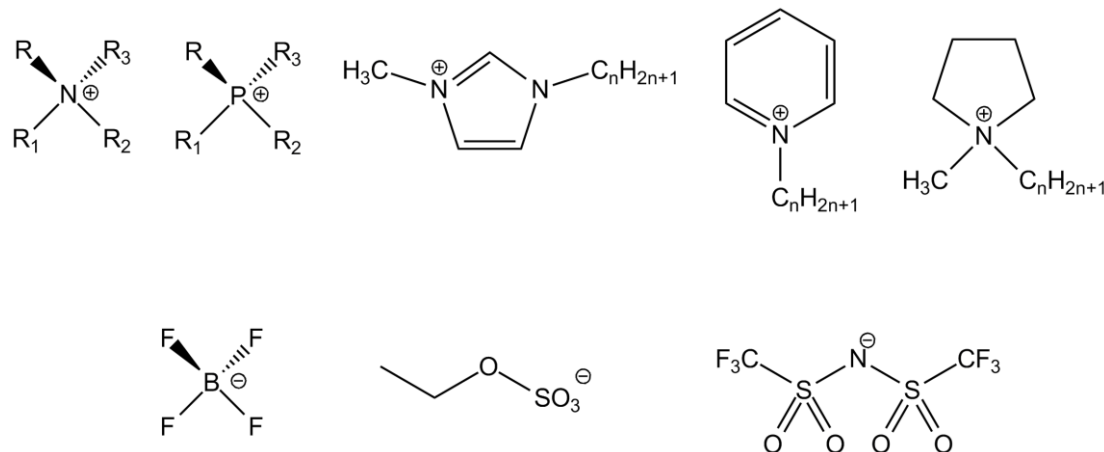
### *Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten*

Der Grund für die niedrigen Schmelzpunkte der ionischen Flüssigkeiten liegt im Aufbau der Ionen. Sie bestehen aus Molekülen mit großem sterischen Anspruch, die sich nur bedingt zu einem geordneten Kristallgitter zusammenlagern können. Die Kationen sind meist aus organischen Molekülen aufgebaut, während die Anionen anorganisch oder organisch sein können. Durch Delokalisation von Ladungen in den Ionen, Verringern der intermolekularen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen) und Erniedrigen der Symmetrie sinkt die Gitterenergie der IL, was zu einer Temperaturabnahme des Schmelzpunkts führt [Was2000]. In Abbildung 11 sind einige Ionen dargestellt, aus denen ionische Flüssigkeiten aufgebaut sind.

Neben den niedrigen Schmelzpunkten besitzen IL unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck. Das macht sie vor allem für den Einsatz als Lösungsmittel in chemischen Reaktionen interessant, da im Gegensatz zu flüchtigen



organischen Lösungsmitteln kein Verlust durch Verdampfen auftritt und ionische Flüssigkeiten nicht entzündlich sind. Das stellt im Bezug auf die Sicherheit und die Ökonomie für technische Prozesse einen großen Vorteil dar.



**Abbildung 11.** Strukturformeln von in ionischen Flüssigkeiten vorkommenden Kationen (obere Reihe) und Anionen (untere Reihe). – **oben** (von links) Tetraalkylammonium, Tetraalkylphosphonium, 1-Alkyl-3-methylimidazolium, 1-Alkylpyridinium, 1-Methyl-1-alkylpyrrolidinium; **unten** Tetrafluoridoborat, Ethylsulfat, Bis(trifluormethylsulfonyl)imid.

Die Zersetzungstemperatur der IL ist abhängig von der Stabilität der in den Ionen vorliegenden Bindungen zwischen Heteroatomen und Kohlenstoffatomen bzw. zwischen Heteroatomen und Wasserstoffatomen. Während quartäre Ammoniumchloride nur bis maximal 150 °C einsetzbar sind, so ist 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoridoborat ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) bis 300 °C bei Normaldruck stabil. Dies bietet für die Reaktionsführung von Syntheseprozessen neue Möglichkeiten [Was2000].

Zudem zeigen ionische Flüssigkeiten oft verbesserte Löslichkeitseigenschaften als herkömmliche Lösungsmittel. Dadurch wird der Lösungsmittelbedarf reduziert, wenn IL als Lösungsmittel eingesetzt werden. Zusätzlich ist die Löslichkeit durch geeignete Variation der Ionen gezielt einstellbar. So führt die Substitution der Ethylgruppe in [EMIM]<sup>+</sup>-haltigen IL durch längere lipophilere Alkylgruppen zu einer verbesserten Löslichkeit von unpolaren Lösungsmitteln in der ionischen Flüssigkeit.

Um Aussagen über die Polarität von ionischen Flüssigkeiten treffen zu können, wurden in Analogie zu molekularen Flüssigkeiten deren relative Permittivitäten  $\epsilon_r$  bestimmt. Imidazoliumsalze haben bei Zimmertemperatur relative Permittivitäten im Bereich 11–15 und sind diesbezüglich mit kurzkettigen Alkoholen vergleichbar. Die relative Permittivität wird größer, wenn Anionen mit großem Dipolmoment in der IL vorliegen [Wei2008].

Durch den rein ionischen Aufbau besitzen ionische Flüssigkeiten eine große Anzahl von Ladungsträgern. Daher sollte man hohe elektrische Leitfähigkeiten erwarten. Allerdings

liegen die bei Zimmertemperatur für niedrigviskose IL gemessenen Werte mit maximal  $10^{-2}$  S/cm überwiegend unter den Leitfähigkeiten von konzentrierten wässrigen Elektrolyten. Die Mobilität der Ionen in der ionischen Flüssigkeit ist eingeschränkt, da sich die großen Ionen gegenseitig behindern und schlechter aneinander vorbeibewegen können. Zudem wird die elektrische Leitfähigkeit durch sich bildende Ionenpaare oder Ionenaggregate verringert. Generell ist die Viskosität von IL umgekehrt proportional zur elektrischen Leitfähigkeit. Ionische Flüssigkeiten mit einer geringen Viskosität haben daher hohe elektrische Leitfähigkeiten. Da die Viskosität temperaturabhängig ist, steigt mit zunehmender Temperatur die elektrische Leitfähigkeit der IL an [End2006].

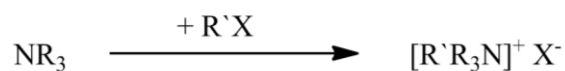
Im Hinblick auf die elektrochemische Stabilität weisen ionische Flüssigkeiten im elektrischen Feld eine sehr große Beständigkeit gegenüber Oxidations- und Reduktionsprozessen auf. Liegt das elektrochemische Fenster – also die Breite des elektrochemischen Potentials, bei dem der Elektrolyt an einer Elektrode weder oxidiert noch reduziert wird – von Wasser bei lediglich 1,2 V (gemessen an Platinelektroden), sind es bei [EMIM][BF<sub>4</sub>] 4,3 V [End2006].

Daneben können durch den vernachlässigbaren Dampfdruck in der Flüssigkeit gelöste Komponenten leichter durch Destillation abgetrennt werden. Einige ionische Flüssigkeiten sind mit Wasser oder organischen Lösungsmitteln nicht mischbar und damit geeignete Kandidaten für Trennungsprozesse mittels flüssig-flüssig Extraktion. Dies führt nicht nur zum vollständigen Abtrennen möglicher Syntheseprodukte, die nicht in der ionischen Flüssigkeit löslich sind. Bei katalytischen Prozessen ermöglicht es vor allem das Rückgewinnen des eingesetzten Katalysators.

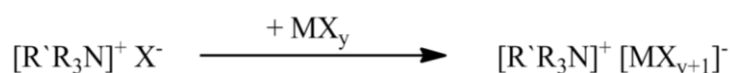
Alle genannten Vorteile gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln führten dazu, dass ionische Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Umweltverträglichkeit als „grüne“ Lösungsmittel (engl. *green solvents*) bezeichnet wurden [Ear2000]. Jedoch ist dieser Terminus seit seiner Einführung umstritten, da bislang nur wenige Studien über die Toxizität und die Entsorgung von ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wurden. Diese bestätigen jedoch eine durchaus vorliegende Toxizität bestimmter ionischer Flüssigkeiten, weshalb die Bezeichnung „grüne“ Lösungsmittel nicht angemessen ist [Zhu2009].

*Synthese von IL*

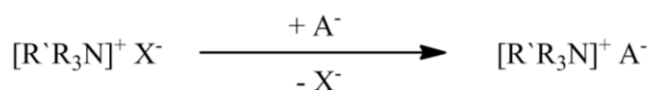
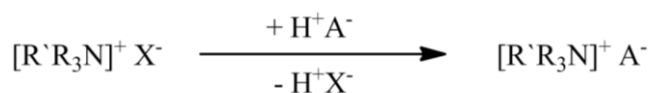
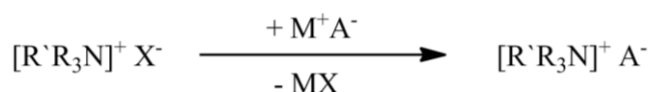
Die Synthese von ionischen Flüssigkeiten erfolgt überwiegend in einem zweistufigen Prozess. Im ersten Schritt wird ein Amin  $\text{NR}_3$  oder ein Phosphan  $\text{PR}_3$  durch Reaktion mit einem elektrophilen Halogenalkan  $\text{R}'\text{X}$  in das entsprechende Ammonium- oder Phosphoniumion überführt. Dabei stellen R und  $\text{R}'$  beliebige Alkylreste dar.



Kann das gewünschte Anion  $\text{X}^-$  nicht bei der Bildung des Ammoniumions eingeführt werden, erfolgt dies in einem zweiten Schritt durch Reaktion mit einer Lewis-Säure  $\text{MX}_y$ .



Alternativ ist auch der Austausch des Halogenidions mit dem entsprechenden Anion denkbar. Dies kann durch Zugabe eines Metallsalzes  $\text{MA}$  geschehen – wobei  $\text{MX}$  als Niederschlag ausfällt –, durch Verdrängen des Halogenidions  $\text{X}^-$  bei Reaktion mit einer starken Säure  $\text{HA}$  oder mithilfe eines Ionentauschers.



Die Reinheit der synthetisierten IL hängt dabei stark von der Reinheit der eingesetzten Edukte und der verwendeten Reaktionsapparaturen ab, da ein anschließendes Reinigen des Produkts durch Destillation nicht in Frage kommt. So müssen beispielsweise durch die Austauschreaktion freigesetzte Halogenidionen vollständig aus dem System entfernt werden. Ebenso kann die Anwesenheit von Säureresten zu einer ungewünschten chemischen Reaktivität der ionischen Flüssigkeit führen. Jegliche Art an Verunreinigung verändert die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produkts und ist daher zu vermeiden. Eine hohe Reinheit wird bei binären Systemen üblicherweise durch Verwenden von Ionentauschern gewährleistet [Was2000].

*Verwendung von IL*

Die Einsatzmöglichkeiten von ionischen Flüssigkeiten in industriellen Prozessen sind aufgrund der erwähnten Eigenschaften vielseitig. Ein Übersichtsartikel von Plechkova und Seddon aus dem Jahr 2008 nennt 16 Firmen, die zum damaligen Zeitpunkt mindestens einen Prozess mit IL betrieben haben [Ple2008].

BASF hat das zur Chlorierung von 1,4-Butandiol verwendete giftige Phosgen durch ein System aus Salzsäure und ionischer Flüssigkeit ersetzt. Das resultierende 1,4-Dichlorbutan wird mit einer Selektivität von 98 % erhalten. Beim preisgekrönten BASIL™-Prozess, bei dem eine IL als Säurefänger dient, wurde die Reaktorgröße deutlich reduziert, die Raum-Zeit-Ausbeute um fünf Größenordnungen verbessert und die Ausbeute von 50 % auf 98 % erhöht. Die BASF betreibt dieses Verfahren heute im Tonnenmaßstab und beweist damit auch die Handhabbarkeit von ionischen Flüssigkeiten in großen Mengen. Auch beim Hydrosilylieren von C=C-Doppelbindungen mit silanfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen verbessert der Einsatz von IL als Lösungsmittel für den verwendeten Katalysator die Reaktionsführung deutlich und ermöglicht ein vollständiges Rückgewinnen des Katalysators.

Mit ionischen Flüssigkeiten können azeotrope Gemische vollständig getrennt werden. Beispielsweise kann Tetrahydrofuran durch Destillation komplett aus einem Gemisch mit Wasser entfernt werden, wenn dem Gemisch eine geeignete IL zugesetzt wird.

Spektakulär ist der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Cellulose, welches die in der Natur am häufigsten vorkommende organische Chemikalie und die wichtigste erneuerbare Ressource der Welt darstellt.

Als Lackadditive verbessern IL die mechanischen und optischen Eigenschaften der hergestellten Schichten. Zudem kann beim Herstellen des Lackes auf flüchtige organische Lösungsmittel verzichtet werden.

Aufgrund der thermischen Stabilität und der fehlenden Flüchtigkeit von ionischen Flüssigkeiten sind diese potentielle Kandidaten für den Einsatz als Elektrolyt in Lithiumionen-Batterien. Vor allem im Hinblick auf die Sicherheit ist dies von Vorteil, da keine leicht flüchtigen, entzündlichen organischen Lösungsmittel mehr verwendet werden müssen.

Das große elektrochemische Fenster der IL ermöglicht theoretisch die galvanische Abscheidung von Metallen und Halbleitern wie Aluminium, Magnesium, Silicium, Germanium und Seltenerdenmetallen bei Zimmertemperatur. Diese Prozesse konnten bisher nur bei hohen Temperaturen in flüssigen anorganischen Salzschnmelzen durchgeführt werden. Erste Studien auf diesem Gebiet brachten erfolgversprechende Ergebnisse [End2006].

Schließlich zeigen ionische Flüssigkeiten ein beachtliches Adsorptionsvermögen von Gasen. Aufgrund dieser Eigenschaft ist es möglich, reaktive und gesundheitsschädliche Gase wie z. B. Trifluorboran ( $\text{BF}_3$ ) oder Phosphin ( $\text{PH}_3$ ) unterhalb des Atmosphärendrucks sicher zu lagern und zu transportieren. Durch Anlegen von Vakuum werden die gelösten Gase aus der IL zurückgewonnen. Das Lagern in Druckgasflaschen, in denen die Gase unter hohem Druck an einen Feststoff adsorbiert sind und ein beträchtliches Sicherheitsrisiko darstellen, wird überflüssig.

## 2.4 Dielektrische Spektroskopie

Mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie – auch als Impedanzspektroskopie bekannt – werden frequenzabhängige Wechselwirkungen zwischen einem polarisierbaren Material und einem externen elektrischen Feld untersucht [End1993]. Die ablaufenden Polarisationsmechanismen lassen sich aus dem gezeigten Materialverhalten abschätzen. Durch dielektrische Messungen können alle relevanten Stoffgrößen des untersuchten Mediums, wie Permittivität und elektrische Leitfähigkeit, ermittelt werden.

### 2.4.1 Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

Bei der dielektrischen Spektroskopie wird an das zu untersuchende Medium, das sich zwischen zwei Elektroden befindet, eine Wechselspannung  $U_{WS}^*(\omega)$  mit bestimmter Frequenz  $\omega$  und niedriger Amplitude angelegt und der in der Probe fließende Wechselstrom  $I_{WS}^*(\omega)$  gemessen [Fun2002]. Dieser besitzt die gleiche Frequenz  $\omega$  wie die Spannung, weist jedoch eine Phasenverschiebung  $\varphi$  auf. Dabei handelt es sich jeweils um komplexe Größen, was mit dem Symbol  $*$  ausgedrückt wird. Aus der angelegten Spannung und dem gemessenen Strom lässt sich nach Gleichung 15 der Wechselstromwiderstand  $Z_{WS}^*(\omega)$  – auch als Impedanz bekannt – berechnen.

$$Z_{WS}^*(\omega) = U_{WS}^*(\omega) / I_{WS}^*(\omega) \quad (\text{Gleichung 15})$$

$$= \frac{U_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}}$$

$$= \frac{U_0}{I_0} \times e^{-i\varphi}$$

$$= \frac{U_0}{I_0} \times (\cos \varphi - i \sin \varphi)$$

$$= Z'(\omega) - iZ''(\omega) \quad (\text{Gleichung 16})$$

$Z_{WS}^*(\omega)$  ist eine komplexe Zahl, deren Zusammensetzung in Gleichung 16 dargestellt ist. Sie besteht aus einem Realteil  $Z'(\omega)$ , dem Wirkwiderstand, und einem Imaginärteil  $Z''(\omega)$ , dem Blindwiderstand. Der Wirkwiderstand ist ein Maß für die umgesetzte Wirkleistung, während der Blindwiderstand Energie speichert und diese an den Generator zurückspeist.

Aus der komplexen Impedanz lässt sich, wie in Gleichung 17 gezeigt, durch Berücksichtigen der Elektrodengeometrie die komplexe spezifische Impedanz  $Z_{WS, spez}^*(\omega)$  berechnen [Fun2002]. Dabei ist  $A$  die Querschnittsfläche und  $l$  die Länge der Probe.

$$Z_{Ws, spez}^*(\omega) = Z_{Ws}^*(\omega) \frac{A}{l} \quad (\text{Gleichung 17})$$

Der Kehrwert der komplexen spezifischen Impedanz ist die komplexe Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$ , welche einen Realteil  $\sigma'(\omega)$  und einen Imaginärteil  $\sigma''(\omega)$  besitzt. Mathematisch ist dies in Gleichung 18 dargestellt.

$$\sigma^*(\omega) = 1/Z_{Ws, spez}^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (\text{Gleichung 18})$$

Zwischen der komplexen Leitfähigkeit  $\sigma^*(\omega)$  und der komplexen relativen Permittivität  $\varepsilon^*(\omega)$  im elektrischen Feld gilt der in Gleichung 19 dargestellte Zusammenhang, wobei  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums ist.

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) + i\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (\text{Gleichung 19})$$

Wie aus Gleichung 19 ersichtlich ist, korrespondieren sowohl der Realteil der komplexen Leitfähigkeit und der Imaginärteil der komplexen relativen Permittivität, als auch der Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit und der Realteil der komplexen relativen Permittivität miteinander [Fun2002].

Eine weitere Kenngröße der dielektrischen Spektroskopie ist der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$ , dessen Definition in Gleichung 20 gegeben ist [Küc2009].

$$\tan \delta = \frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (\text{Gleichung 20})$$

Legt man an ein Dielektrikum ein elektrisches Feld an, so werden Polarisationsprozesse in der Materie verursacht. Je nach Frequenz des angelegten Feldes werden unterschiedliche Polarisationsprozesse hervorgerufen. Man differenziert daher zwischen schnellen und langsamen Polarisationsprozessen [Hak2006]. Bei hohen Frequenzen werden Elektronen oder Ionen im Material verschoben und induzierte Dipole gebildet. Diese Art der Polarisation nennt man Verschiebungspolarisation, sie gilt als schneller Prozess. Sind in der angeregten Materie permanente Dipole enthalten, so orientieren sich diese bei Einstrahlung geeigneter Frequenzen in Feldrichtung. Dieser Prozess wird deshalb auch als Orientierungspolarisation bezeichnet und läuft bei Frequenzen im kHz-Bereich ab. Bei Dispersionen von Partikeln spielt die sogenannte Grenzflächenpolarisation, die auch als Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation bekannt ist, eine Rolle [Hao2002, Sun2009]. Sie bildet zusammen mit der Orientierungspolarisation die langsamen Polarisationsprozesse. Bei Frequenzen im Bereich

von wenigen Hertz bis Kilohertz bilden sich an den Grenzflächen zwischen Partikeln und Dispergiermedium geladene Grenzflächen aus. Dieser Vorgang kann auch an den Elektroden ablaufen, an denen sich mit der Zeit Ionen anlagern. Diese Elektrodenpolarisation stellt bei der dielektrischen Spektroskopie einen Störprozess dar, da sie das Auswerten der Spektren durch Überlagerung mit dem Probensignal erschwert.

Die entscheidende physikalische Größe bei all diesen Prozessen ist die Polarisation  $\vec{P}$ , welche die messbare Größe  $\varepsilon^*(\omega)$  mit den physikalischen Vorgängen im Dielektrikum verknüpft. Sie stellt den Beitrag der Materie zur dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$ , die auch als elektrische Flussdichte bezeichnet wird, dar [Hak2006]. Gleichung 21 beschreibt den genannten Zusammenhang.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{Gleichung 21})$$

Da die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  für geringe Feldstärken definitionsgemäß das Produkt aus elektrischem Feld  $\vec{E}$  und absoluter Permittivität  $\varepsilon^* \varepsilon_0$  ist, kann die Polarisation wie in Gleichung 22 beschrieben werden.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon^* \vec{E} - \varepsilon_0 \vec{E} = \varepsilon_0 \vec{E} (\varepsilon^* - 1) = \varepsilon_0 \vec{E} \chi_e^* \quad (\text{Gleichung 22})$$

Dabei ist  $\varepsilon_0$  die Permittivität des Vakuums und  $\chi_e^*$  die komplexe elektrische Suszeptibilität. Gleichung 22 bildet somit eine Verbindung zwischen der komplexen Permittivität und der Polarisation auf makroskopischer Ebene.

Es existiert ebenso eine Beziehung zwischen Permittivität und mikroskopischen Größen. Die Polarisation kann als Summe der einzelnen Dipolmomente  $p_i$ , die in einem definierten Volumen  $V$  mit der Häufigkeit  $N$  auftreten, geschrieben werden [Hak2006]. Dieser Zusammenhang ist in Gleichung 23 beschrieben.

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N p_i \quad (\text{Gleichung 23})$$

Wenn die Einzeldipolmomente induziert werden, dann gilt Gleichung 24, wobei  $\alpha$  die Polarisierbarkeit und  $\vec{E}_{loc}$  das lokale elektrische Feld darstellen.

$$\vec{p}_{ind} = \alpha \vec{E}_{loc} \quad (\text{Gleichung 24})$$

Die Polarisierbarkeit  $\alpha$  stellt dabei ein Maß für die Verschiebbarkeit von positiver zu negativer Ladung in einem Molekül dar und ist zur Vereinfachung als Skalar und nicht als



Tensor dargestellt. Aus den Gleichungen 23 und 24 kann für die Gesamtpolarisation der in Gleichung 25 angegebene Zusammenhang beschrieben werden.

$$\vec{P} = N\vec{p}_{ind} = \vec{E}_{loc}N\alpha \quad (\text{Gleichung 25})$$

Dabei ist  $N$  die Teilchenzahldichte. Das lokale elektrische Feld  $\vec{E}_{loc}$  und das äußere angelegte elektrische Feld  $\vec{E}$  gleichen sich nur, wenn keine molekularen Wechselwirkungen auftreten. Dieser Fall trifft jedoch nur für Gase zu. Im Falle von Flüssigkeiten oder Feststoffen beeinflusst das Feld des umgebenden Mediums die Größe des lokalen Feldes beträchtlich. Der in Gleichung 26 beschriebene Zusammenhang für geringe äußere Felder stellt diese Abhängigkeit dar [Hak2006].

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (\text{Gleichung 26})$$

Unter Verwendung von Gleichung 22 und Gleichung 25 kann aus Gleichung 26 die sogenannte Clausius-Mosotti-Gleichung abgeleitet werden, die in Gleichung 27 dargestellt ist.

$$\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\varepsilon_0} \alpha \quad (\text{Gleichung 27})$$

mit  $N = \frac{N_A \rho}{M}$

$N_A$  ist die Avogadrokonstante,  $\rho$  die Dichte und  $M$  die Molmasse des Materials. Damit existiert ein Zusammenhang zwischen der molekularen Größe  $\alpha$  und makroskopisch messbaren Größen, aus dem die relative Permittivität  $\varepsilon^*$  ermittelt werden kann.

### 2.4.2 Dielektrische Spektren von elektrorheologischen Flüssigkeiten

Die dielektrische Spektroskopie stellt ein etabliertes Verfahren dar, um die Ursache und den Mechanismus des elektrorheologischen Effekts zu untersuchen. Mit ihrer Hilfe können unter anderem die relative Permittivität und die elektrische Leitfähigkeit der ERF bestimmt werden. Diese beiden Größen sind nach dem Polarisations- und Leitfähigkeitsmodell entscheidend für die elektrorheologische Aktivität der Fluide (vgl. Kapitel 2.1.3). Von den einzelnen im elektrischen Feld auftretenden Polarisationsprozessen (vgl. Kapitel 2.4.1) ist für heterogene ERF die Grenzflächenpolarisation entscheidend [Sun2009]. Diese läuft auf der Partikeloberfläche ab, an der sich lokal Ladungen ansammeln. Aus der Auftragung der Anregungsfrequenz gegen den Imaginärteil der relativen Permittivität  $\varepsilon''$  kann die Relaxationsfrequenz der Grenzflächenpolarisation bestimmt werden. Es handelt sich dabei um die Frequenz, bei der  $\varepsilon''$  ein lokales Maximum aufweist. Block et al. [Blo1990] beschrieben bereits 1990 die entscheidende Rolle der Relaxationsgeschwindigkeit und ihrer Größenordnung für den ER-Effekt. Der optimale Frequenzbereich der Relaxation liegt bei  $10^2$ – $10^5$  Hz, wobei der Unterschied des Realteils der relativen Permittivitäten ober- und unterhalb der Relaxationsfrequenz groß sein soll [Ika1998]. Als weitere relevante Größe bei dielektrischen Untersuchungen des ER-Effekts gilt der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$ . Dieser besitzt in Abhängigkeit der Frequenz ebenfalls ein lokales Maximum, wenn  $\varepsilon''$  maximal wird. Theoretische Studien von Hao ergaben, dass ein großer ER-Effekt auftritt, wenn  $\tan \delta > 0,1$  [Hao1999]. Die Größe der komplexen relativen Permittivität einer ERF wird maßgeblich von der Partikelkonzentration, der Partikelgröße und der Zugabe von Additiven beeinflusst. Ebenso kann das Alter der untersuchten ERF einen Einfluss auf deren elektrorheologisches Verhalten haben [Sun2009].

### 3. Aufgabenstellung

Die Doktorarbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von elektrorheologisch aktiven Dispersionen, die mit ionischen Flüssigkeiten modifizierte, mesoporöse Silica-Materialien enthalten.

Dazu wurde zunächst das mesoporöse Silica-Material hergestellt und charakterisiert. Ziel war eine große spezifische Oberfläche und eine optimal sphärische Partikelform zu erhalten.

Im zweiten Schritt wurde das Silica-Material mit ausgewählten imidazoliumhaltigen ionischen Flüssigkeiten modifiziert. Um eine ausreichende Menge an ionischer Flüssigkeit in die SiO<sub>2</sub>-Matrix einzulagern, wurden die Reaktionsparameter entsprechend optimiert. Mit Hilfe von verschiedenen Charakterisierungsmethoden wurde der Erfolg der Reaktion kontrolliert und die Menge an im Silica-Material enthaltener ionischer Flüssigkeit quantitativ bestimmt.

Aus den modifizierten Silica-Materialien wurden durch Dispergieren in Siliconöl elektrorheologische Flüssigkeiten hergestellt und deren elektrorheologische Aktivität in einem Rotationsviskosimeter bei einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> gemessen. Dabei wurde die Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke, dem Feststoffgehalt in der Dispersion, der Konzentration an in den Partikeln enthaltener ionischer Flüssigkeit, der Art der ionischen Flüssigkeit und der Art des angelegten elektrischen Feldes ermittelt. Zum Vergleich wurden Dispersionen von unmodifizierten Silica-Partikeln in Siliconöl hergestellt und deren Schubspannung unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

Um die elektrorheologischen Flüssigkeiten ausführlich studieren zu können, wurden größere Mengen der einzelnen Komponenten benötigt. Dazu wurden die einzelnen Syntheseschritte mit vergrößerten Ansätzen durchgeführt und der Effekt dieses Prozesses auf die erhaltenen Produkte untersucht.

Anhand von dielektrischen Messungen und der rheologischen Untersuchungen im elektrischen Feld wurde der Mechanismus des elektrorheologischen Effekts aufgeklärt.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von SBA-15

Als Ausgangsmaterial für die Feststoffpartikel der elektrorheologischen Flüssigkeit wurden sphärische SBA-15 Partikel benötigt, deren Synthese in der Literatur bereits von mehreren Gruppen beschrieben ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese von Ma et al. reproduziert [Ma2003].

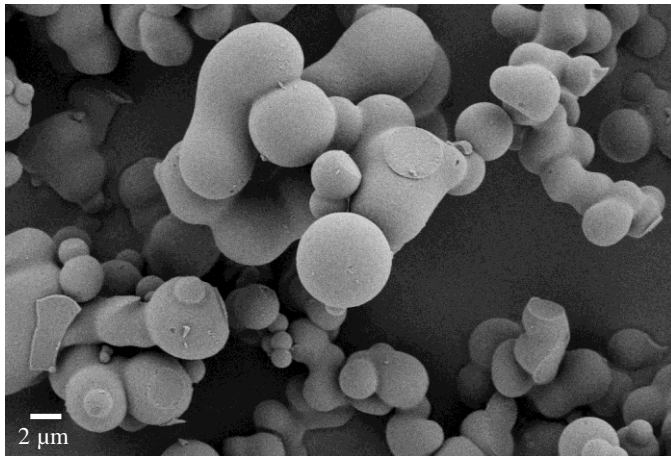


Abbildung 12. REM-Aufnahme von sphärischen SBA-15 Partikeln.

In Abbildung 12 ist eine REM-Aufnahme der synthetisierten SBA-15 Partikel nach Entfernen der Template durch Calcinieren gezeigt. Auffällig ist die fast ausschließlich sphärische Form der Partikel, wobei mehrere Partikel zu Aggregaten zusammengelagert sind, was auch von Ma et al. beschrieben ist. Die Durchmesser der Partikel sind nicht einheitlich, sondern weisen eine Größenverteilung im Bereich 1–8  $\mu\text{m}$  auf. Die bei Ma et al. beschriebenen Durchmesser der Silica-Kugeln liegen zwischen 3 und 6  $\mu\text{m}$  und besitzen somit eine engere Größenverteilung. Dort werden jedoch kürzere Syntheszeiten und höhere Temperaturen verwendet. Anhand der in der REM-Aufnahme erkennbaren Bruchstellen zwischen den Aggregaten kann vermutet werden, dass einige Silica-Partikel mechanisch voneinander getrennt wurden. Grundsätzlich kann die Reproduktion der Synthese im Hinblick auf die Partikelform als gelungen bezeichnet werden.

Neben der Gestalt der Partikel ist jedoch vor allem die poröse Struktur des Materials für die angestrebte Verwendung entscheidend. Mit Hilfe von Aufnahmen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) können erste Aussagen bezüglich der Mikrostruktur des Materials getroffen werden. In Abbildung 13 ist eine TEM-Aufnahme einer repräsentativen SBA-15 Probe dargestellt.

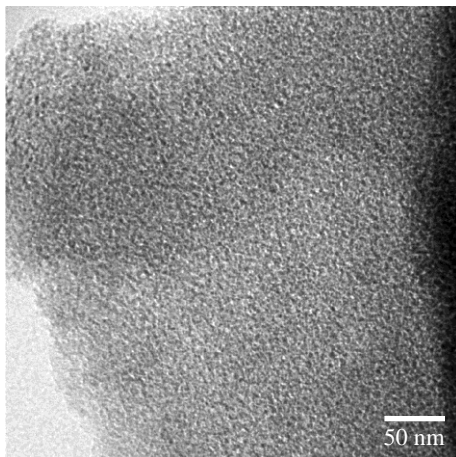


Abbildung 13. TEM-Aufnahme von sphärischem SBA-15.

Es sind Poren im Material erkennbar, deren Durchmesser unter zehn Nanometer liegen und die keine Fernordnung aufweisen. Das liegt wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben am Einsatz eines zweiten Templats, das gemeinsam mit dem Pluronic<sup>®</sup> P123 Mischmicellen ausbildet und somit eine zweidimensionale Fernordnung des Silica-Materials verhindert. Die Art der in der TEM-Aufnahmen erkennbaren Porenanordnung ist auch von Ma et al. beschrieben.

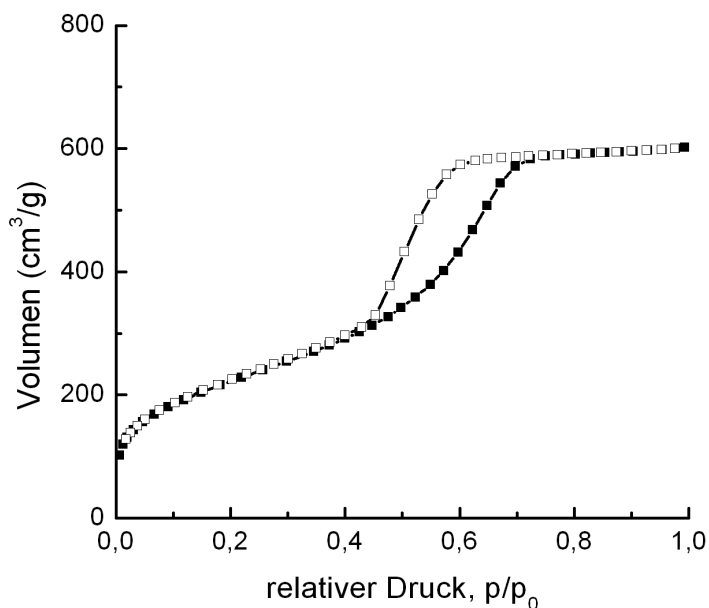


Abbildung 14. Stickstoffsorptionsisothermen von sphärischem SBA-15 bei  $-196\text{ °C}$ . – Adsorption (gefüllte Symbole) und Desorption (leere Symbole).

Genauere Aussagen über die Porosität des hergestellten Materials lassen sich mit Hilfe von Stickstoffsorptionsmessungen treffen. In Abbildung 14 sind die Adsorptions- und Desorptionsisotherme einer synthetisierten SBA-15 Probe dargestellt. Die untersuchte Probe weist eine Isotherme mit Typ-IV Charakter auf, die für mesoporöse Materialien typisch ist.

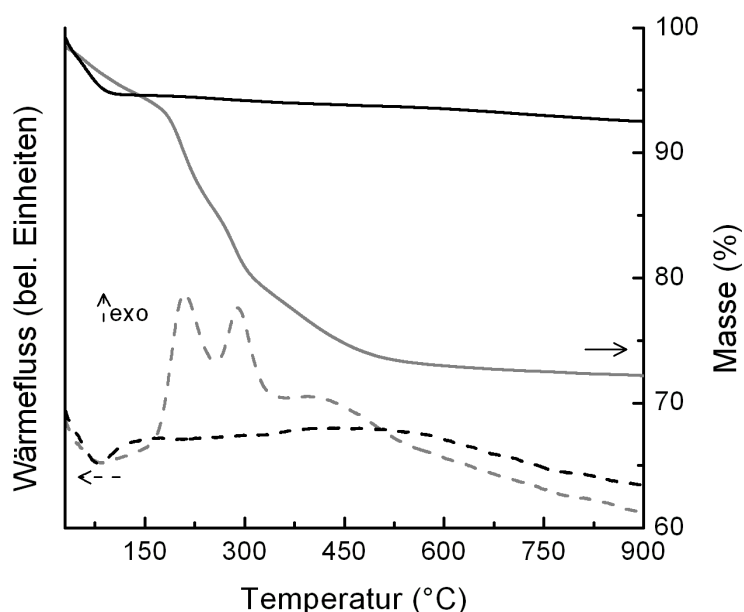
Bei einem relativen Druck im Bereich 0,4–0,8 liegt eine Hystereseschleife des Typs H2 vor, welche auf das Füllen der Mesoporen mit Stickstoff mittels Kapillarkondensation und das Leeren der Poren hindeutet. Die im Vergleich zu stäbchenförmigem SBA-15 breite Hystereseschleife weist auf eine uneinheitliche Form der Mesoporen hin. In Tabelle 2 sind die aus den Stickstoffsorptionsmessungen erhaltenen charakteristischen Größen aufgelistet und den von Ma et. al berichteten Werten gegenübergestellt.

**Tabelle 2.** Übersicht der aus Stickstoffsorptionsmessungen erhaltenen charakteristischen Größen einer repräsentativen Probe dieser Arbeit und einer Vergleichsprobe. –  $S_{BET}$  spezifische Oberfläche nach Brunauer, Emmet und Teller [Bru1938];  $V_{total}$  Gesamtporenvolumen;  $d_{BJH(des)}$  aus der Desorptionsisotherme ermittelter Porendurchmesser nach Barrett, Joyner und Halenda [Bar1951].

Probe	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{BJH(des)}$ (nm)
SBA-15 (diese Arbeit)	768	0,93	4,0
SBA-15 (Ma et al. [Ma2003])	713	1,35	6,6

Bezüglich der spezifischen Oberflächen, die gemäß der Methode von Brunauer, Emmet und Teller [Bru1938] anhand eines einzigen Punkts der Adsorptionsisotherme bestimmt wurden (engl. *single point BET*,  $S_{BET}$ ), unterscheiden sich die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Proben nicht entscheidend von den von Ma et al. hergestellten SBA-15 Materialien. Die in Tabelle 2 sichtbaren Differenzen der SBA-15 Proben im Bezug auf ihre Gesamtporenvolumina  $V_{total}$  und ihre Porendurchmesser  $d_{BJH(des)}$ , die nach dem Verfahren von Barrett, Joyner und Halenda [Bar1951] anhand der Desorptionsisotherme ermittelt wurden, haben ihre Ursache in den verwendeten Synthesebedingungen. Ma et al. lagern ihre Proben bei der Herstellung zunächst fünf Stunden bei 80 °C und anschließend für weitere fünf Stunden bei 120 °C. Die in dieser Arbeit hergestellten Ansätze wurden nach dem identischen ersten Behandlungsschritt bei 80 °C für 48 Stunden bei 100 °C gelagert. Die Zunahme der Porendurchmesser von SBA-15 mit ansteigender Reaktionstemperatur wurde bereits von Zhao et al. beschrieben [Zha1998]. Aufgrund der höheren Temperaturen im zweiten Schritt der Synthese verändert sich die Konformation der kovalenten Bindungen in den Polyethylenoxid-Einheiten (EO<sub>x</sub>) des Pluronic® P123. Dadurch verringert sich deren Dipolmoment und somit auch die Wechselwirkung mit der Umgebung [Kar1985]. Die EO<sub>x</sub>-Einheiten erscheinen nach außen hin hydrophober und das hydrophobe Volumen der aggregierten Templatmoleküle nimmt zu. Daraus ergibt sich eine ansteigende Größe der um die Templatmoleküle gebildeten Silica-Poren bei 80 °C. Desweiteren verwenden Ma et al. bei ihren Synthesen Autoklaven aus Stahl mit Einsätzen aus Teflon. In einem System dieser Art kann der während der Synthese entstehende Druck nicht entweichen. Bei dieser Arbeit wurde

die hydrothermale Behandlung in Teflondosen durchgeführt, die nicht druckdicht verschließbar waren. Am Dosendeckel konnte der sich während der hydrothermalen Behandlung ausbildende Überdruck entweichen. Das führte zu anderen Druckverhältnissen während der Synthese als in druckdichten Autoklaven, wie sie von Ma et al. eingesetzt wurden. Diese wirken sich auf die Porosität des synthetisierten Materials aus und erklären die verschiedenen Werte für  $V_{total}$  und  $d_{BJH(des)}$ . Vergleicht man die einzelnen SBA-15 Proben, die während dieser Arbeit angefertigt wurden miteinander, liegen deren spezifischen Oberflächen immer im Bereich 700–800 m<sup>2</sup>/g. Somit liefert das verwendete Syntheseverfahren Materialien mit reproduzierbarer poröser Struktur.



**Abbildung 15.** Simultane Thermoanalyse von templathaltigem (grau) und calciniertem (schwarz) SBA-15 in synthetischer Luft. – Messkurven der Thermogravimetrie (durchgezogene Linien) und der differentiellen Thermoanalyse (gestrichelte Linien) bei einer Heizrate von 10 K/min.

In Abbildung 15 ist das thermische Verhalten der hergestellten SBA-15 Materialien vor (graue Linien) und nach Entfernen der Template (schwarze Linien) dargestellt, das mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse (STA) im Bereich 30–900 °C untersucht wurde. Bei Betrachten der Messkurven der templathaltigen Probe ist deutlich ein stufenweises Zersetzen der Template zu sehen. Bei Temperaturen unter 150 °C nimmt die Probenmasse bereits durch Entfernen von aus der Synthese stammenden Wasserrückständen um 6,0 % (g/g) ab. Im Bereich 160–255 °C beginnen sich Teile des Pluronic<sup>®</sup> P123 thermisch zu zersetzen, was am deutlich exothermen Signal in der DTA-Kurve erkennbar ist und eine weitere Massenabnahme um 8,7 % (g/g) bewirkt. Der exotherme oxidative Abbau von CTAB beginnt bei Temperaturen zwischen 255 °C und 340 °C, wobei der Massenverlust 6,6 % (g/g) beträgt.

Im Bereich 340–520 °C nimmt die Masse der Probe um weitere 5,6 % (g/g) ab. Hier werden Rückstände der beiden Template gleichzeitig aus der Matrix entfernt. Der restliche Verlust von 1,2 % (g/g) tritt durch Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen des Silica-Gerüsts auf, wobei Wasser abgespalten wird. Das thermische Verhalten der calcinierten SBA-15 Probe (schwarze Kurven in Abbildung 15) im untersuchten Temperaturbereich lässt zwei Prozesse erkennen. Bis zu 120 °C erfolgt die Desorption von in der Matrix adsorbierten Wassermolekülen, die überwiegend aus der die Probe umgebenden Luft adsorbiert wurden. Dabei nimmt die Masse der Probe um sechs Prozent ab. Bei Temperaturen über 120 °C verringert sich die Probenmasse nur langsam durch einen schwach exothermen Prozess. Dabei handelt es sich um die bereits erwähnte Silanolkondensation in der SiO<sub>2</sub>-Matrix, bei der Wasser abgespalten wird. In der vorliegenden Probe bewirkt sie ein Reduzieren der Probenmasse um zwei Prozent. Ansonsten treten in der Probe keine weiteren Zersetzungsprozesse auf. Damit kann eine Aussage über die Effektivität des Calciniervorgangs getroffen werden. Wären in der calcinierten Probe noch Templatrückstände enthalten, könnten diese mit Hilfe der simultanen Thermoanalyse nachgewiesen werden. Da dies nicht der Fall ist, wurden die Template vollständig entfernt und das Calcinieren der Probe war erfolgreich. Alle in dieser Arbeit synthetisierten SBA-15 Proben waren nach dem Calciniervorgang frei von Templatreten.

Zum Charakterisieren der hergestellten Proben wurden neben der simultanen Thermoanalyse auch IR-Spektren aufgenommen. In Abbildung 16 ist das IR-Spektrum einer templathaltigen und einer calcinierten SBA-15 Probe dargestellt. Das Spektrum von calciniertem SBA-15 (schwarze Kurve) enthält zum einen charakteristische Valenz- und Deformationsschwingungen von Si–O–Si-Einheiten des Silica-Gerüsts im Bereich 1090–1080 cm<sup>-1</sup>, 810–800 cm<sup>-1</sup> und 470–460 cm<sup>-1</sup> [Wan2005]. Zum anderen sind auch Schwingungsbanden von O–H-Gruppen bei 3440–3420 cm<sup>-1</sup> (Valenzschwingung) und 1635–1630 cm<sup>-1</sup> (Deformationsschwingung), die von adsorbierten Wassermolekülen stammen, zu beobachten. Die Schwingungsbande der O–H-Valenzschwingung des Wassers überlagert dabei mit der O–H-Valenzschwingung der Silanolgruppen. Die O–H-Gruppe der Silanolgruppen ist jedoch durch die bei 960 cm<sup>-1</sup> auftretende Deformationsschwingung identifizierbar [Wan2005].



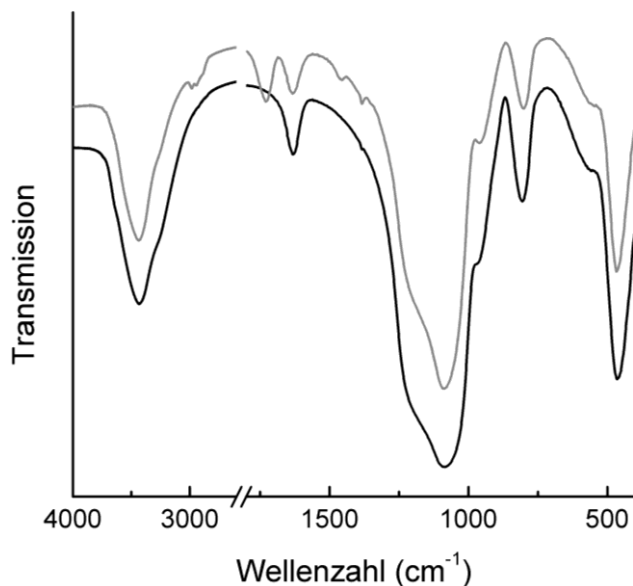
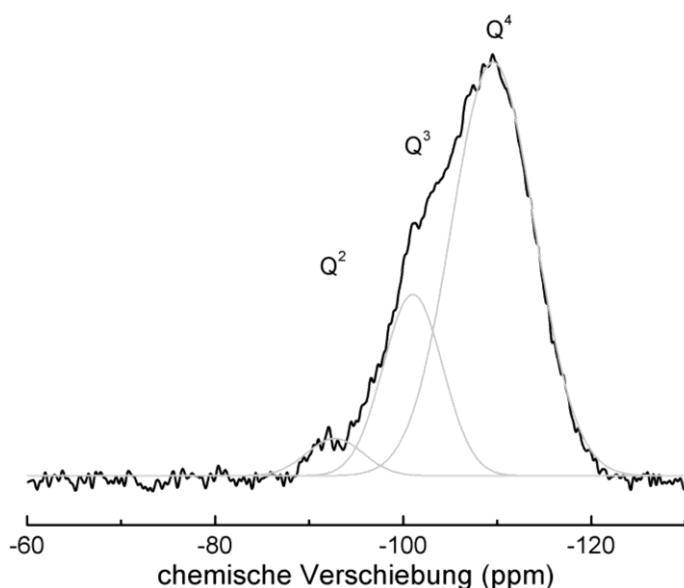


Abbildung 16. IR-Spektren von templathaltigem (grau) und calciniertem (schwarz) SBA-15.

Im IR-Spektrum der templathaltigen SBA-15 Probe (graue Kurve) sind zusätzliche Schwingungsbanden erkennbar. So sind zwischen  $3000\text{ cm}^{-1}$  und  $2900\text{ cm}^{-1}$  zwei Banden zu sehen, die von der C–H-Valenzschwingung in den Alkylgruppen der Template stammen. Die dazugehörige Deformationsschwingung tritt im Bereich  $1465\text{--}1455\text{ cm}^{-1}$  auf. Zwischen  $1385\text{ cm}^{-1}$  und  $1345\text{ cm}^{-1}$  ist die Valenzschwingung der im Pluronic<sup>®</sup> P123 vorliegenden Ethernheiten (C–O–C) erkennbar [Wan2005]. Zudem existiert bei  $1730\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$  eine Bande mittlerer Intensität, die energetisch entweder einer C=C- oder C=O-Doppelbindung zugeordnet werden kann. Vergleichsspektren der reinen Template weisen jedoch keine Absorptionsbanden in diesem Bereich auf. Die Bande wird auch in stäbchenförmigen SBA-15 Proben detektiert, für deren Synthese kein CTAB sondern nur Pluronic<sup>®</sup> P123 eingesetzt wird. Somit muss das Pluronic<sup>®</sup> P123 die Absorptionsbande verursachen. Denkbar ist, dass sich durch die hydrothermale Behandlung während der Synthese des SBA-15 die Bindungsverhältnisse im Templat ändern. Die IR-Spektroskopie ist insgesamt ein geeignetes Mittel, um die Templatfreiheit der SBA-15 Proben nach dem Calcinieren zu überprüfen.

Genauere Informationen über die Zusammensetzung des SBA-15 können durch NMR-Experimente erhalten werden. Da es sich um Feststoffproben handelt, wurden Festkörper-NMR-Spektren mit Hilfe der sogenannten MAS-Technik (engl. *magic angle spinning*) aufgenommen. Anhand von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Spektren können genaue Aussagen über die chemische Umgebung der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Einheiten getroffen werden. In Abbildung 17 ist das  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Spektrum einer calcinierten SBA-15 Probe gezeigt. Zunächst ist festzustellen, dass in calciniertem SBA-15 die Siliciumatome verschiedene Koordinationssphären aufweisen. Als

direkten Bindungspartner besitzt jedes Siliciumatom jeweils vier Sauerstoffatome in der ersten Koordinationssphäre und ist somit tetrafunktional. Je nach der Anzahl der in der zweiten Koordinationssphäre vorhandenen Siliciumatome  $n$  ( $n = 0, 1, \dots, 4$ ) wird das zentrale Siliciumatom als  $Q^n$ -Einheit bezeichnet. Diese besitzen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum unterschiedliche chemische Verschiebungen und können somit identifiziert werden.

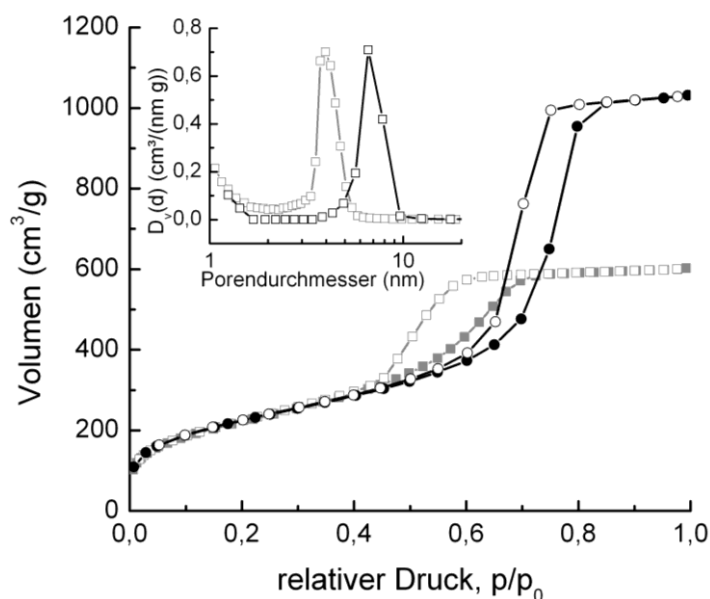


**Abbildung 17.**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum (schwarz) einer calcinierten SBA-15 Probe bei einer Rotationsfrequenz von 6900 Hz. – Anteil der verschiedenen  $\text{Si}(\text{OH})_{4-n}(\text{OSi})_n$ -Einheiten ( $Q^n$ ) dargestellt durch Gaußkurven (grau).

Im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum von SBA-15 sind drei Resonanzsignale mit unterschiedlicher Intensität bei chemischen Verschiebungen zwischen  $-80$  ppm und  $-120$  ppm zu erkennen [Lua2005]. Bei  $-91,9$  ppm tritt das Signal der  $Q^2$ -Einheiten auf, das in seiner Intensität am geringsten ist. Es liegen demnach nur wenige Siliciumatome in SBA-15 vor, die zwei Hydroxylgruppen als Bindungspartner besitzen. In den porösen kugelförmigen Partikeln sind diese  $Q^2$ -Einheiten entweder auf der äußeren Oberfläche der Kugeln oder auf der Oberfläche der Porenwände lokalisiert, da dort während der Synthese keine ausreichende Anzahl an Reaktionspartnern vorliegt und somit die Kondensationsreaktionen nicht vollständig ablaufen können. Deutlich häufiger ist nur eine Hydroxylgruppe an ein Siliciumatom gebunden und die restlichen Bindungspartner bestehen aus Silica-Einheiten. Dies ist am  $Q^3$ -Signal im NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von  $-101,2$  ppm zu erkennen [Lua2005]. Auch diese Einheiten befinden sich auf der äußeren Hülle der Kugeln bzw. an der Innenwand der Mesoporen. Zum größten Teil besteht calciniertes SBA-15 aus vollständig kondensierten Silica-Einheiten, deren Siliciumatome eine chemische Verschiebung von  $-109,7$  ppm

aufweisen. Diese Einheiten liegen nach der Synthese vollständig kondensiert vor und befinden sich daher vorzugsweise im Inneren der Porenwände [Lua2005]. Quantitativ wird das Verhältnis der verschiedenen  $Q^n$ -Gruppen mit Hilfe von Gaußfunktionen und deren Integration bestimmt. Für die analysierte Probe beträgt das Verhältnis der Intensitäten  $Q^2 : Q^3 : Q^4 = 1 : 9 : 22$ . Somit liegt in SBA-15 überwiegend vollständig kondensiertes Silica-Material vor. Daneben existieren auch  $Q^3$ - und  $Q^2$ -Einheiten, welche beim Modifizieren des SBA-15 mit ionischen Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle spielen, da die Silanolgruppen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den Ionen wechselwirken können.

Die durchschnittliche Ausbeute an SBA-15 liegt bei den verwendeten Synthesebedingungen (siehe Kapitel 6.2.1) pro Ansatz bei ungefähr fünf Gramm. Im Laufe der Arbeit wurde aufgrund des hohen Materialbedarfs die Ansatzgröße verdoppelt. Die Synthesebedingungen wurden bis auf das Verwenden von größeren Reaktionsgefäßen dabei nicht verändert. Ein weiteres Erhöhen der Ansatzgröße war aufgrund der labor- und sicherheitstechnischen Gegebenheiten nicht möglich. REM-Aufnahmen belegen, dass die Gestalt der hergestellten Partikel durch Verdoppeln der Ansatzgröße nicht verändert wird. Auch das thermische Verhalten des SBA-15 ändert sich nicht, wie mittels simultaner Thermoanalysen gezeigt werden konnte. Hinsichtlich der Porosität des erhaltenen Materials finden sich jedoch Unterschiede im Vergleich zu kleineren Ansatzgrößen.



**Abbildung 18.** Stickstoffsorptionsisothermen und Porenweitenverteilung (kleines Diagramm) von zwei aus verschiedenen Ansatzgrößen hergestellten SBA-15 Proben. – Adsorption (gefüllte Symbole) und Desorption (leere Symbole) der Proben aus einfachem (grau) und doppeltem Syntheseansatz (schwarz);  $D_v(d)$  Verteilungsfunktion des Porenvolumens in Abhängigkeit vom Porendurchmesser (aus der Desorptionsisotherme).

In Abbildung 18 sind die Stickstoffsorptionsisothermen von SBA-15 aus dem ursprünglichen und dem doppelten Ansatz gegenübergestellt. Neben der veränderten Form der Sorptionsisothermen ist bei der Probe aus dem verdoppelten Ansatz der geringere Abstand zwischen dem Adsorptions- und Desorptionsast der Hystereseschleife auffällig. Der Druckbereich, in dem die Poren gefüllt bzw. entleert werden, ist bei der Probe aus dem doppelten Ansatz zu höheren relativen Drücken verschoben (0,55–0,85). Das lässt zum einen auf eine veränderte Porenform und zum anderen auf einen größeren Porendurchmesser schließen. Der zweite Punkt wird auch anhand der Porenweitenverteilung, die bei den Stickstoffsorptionsmessungen ermittelt wird und ebenfalls in Abbildung 18 dargestellt ist, deutlich. Das aufgenommene Volumen an Stickstoff ist bei der Probe aus dem doppelten Ansatz größer, weshalb diese ein größeres Gesamtporenvolumen besitzt. Für die SBA-15 Probe aus dem doppelten Ansatz beträgt die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$  723 m<sup>2</sup>/g, das Gesamtporenvolumen  $V_{total}$  1,37 cm<sup>3</sup>/g und der Porendurchmesser  $d_{BJH(des)}$  6,6 nm. Diese Werte unterscheiden sich bis auf die spezifische Oberfläche erkennbar von den SBA-15 Proben aus dem ursprünglichen Ansatz dieser Arbeit ( $S_{BET} = 768$  m<sup>2</sup>/g;  $V_{total} = 0,93$  cm<sup>3</sup>/g;  $d_{BJH(des)} = 4,0$  nm). Der Grund für diese Veränderung liegt in der unterschiedlichen Größe der bei der Synthese verwendeten Reaktionsgefäße. Der ursprüngliche Ansatz wurde in einer 500 mL Teflondose, der doppelte Ansatz in einer 1 L Teflondose durchgeführt. Diese besitzen verschiedene Durchmesser und daher auch verschieden große Grenzflächen zwischen flüssiger Phase und Gasphase. Dadurch herrscht während des hydrothermalen Reaktionsschrittes in beiden Gefäßen ein unterschiedlicher Dampfdruck, was sich auf die poröse Struktur des Produkts auswirkt. Die bereits diskutierte Tatsache, dass über den undichten Schraubverschluss der Teflondose Druck aus dem Reaktionsbehälter entweichen kann, führt ebenfalls zu unterschiedlichen Synthesebedingungen.

Festzuhalten bleibt, dass ein Erhöhen der Ansatzgröße bei der SBA-15 Synthese keinen Einfluss auf die äußere Gestalt und die Partikelgröße hat. Die Porengröße und das Gesamtporenvolumen der Partikel werden jedoch durch die Ansatzgröße beeinflusst. Dies soll beim im folgenden Kapitel beschriebenen Modifizieren des SBA-15 mit ionischer Flüssigkeit berücksichtigt werden.

## 4.2 Modifizieren von SBA-15 mit ionischen Flüssigkeiten

### 4.2.1 Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden drei ionische Flüssigkeiten verwendet, die als Kation alle 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2]^+$ ,  $[\text{EMIM}]^+$ ) besitzen. Die Anionen sind Tetrafluoridborat ( $[\text{BF}_4]^-$ ), Ethylsulfat ( $[\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]^-$ ,  $[\text{EtSO}_4]^-$ ) und Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ ,  $[\text{BTI}]^-$ ). Sie zeigen im Vergleich zu Halogeniden oder Chloroaluminaten eine verbesserte Hydrolyse- und Luftstabilität [Was2000]. Vor allem  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  gilt als hydrophob und hydrolysestabil [Bon1996, Köd2006], während die hydrophilen  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  in wässriger Lösung hydrolysieren. Dies geschieht für  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  bereits bei Zimmertemperatur [Fre2010] und für  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  erst bei erhöhten Temperaturen [Sow2009]. Das  $[\text{EMIM}]^+$ -Ion an sich ist nicht hydrolyse- oder luftlabil. In Tabelle 3 sind weitere wichtige physikalische Eigenschaften der drei IL zusammengefasst.

**Tabelle 3.** Ausgewählte physikalische Größen der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten. –  $M$  molare Masse;  $\rho$  Dichte;  $\eta$  dynamische Viskosität;  $\sigma$  elektrische Leitfähigkeit;  $\epsilon_r$  relative Permittivität;  $K_D$ ,  $[\text{EMIM}]^+$ , 25 °C durch NMR bestimmter Diffusionskoeffizient des  $[\text{EMIM}]^+$ -Ions bei 25 °C;  $K_D$ , Anion, 25 °C durch NMR bestimmter Diffusionskoeffizient des Anions bei 25 °C.

Physikalische Eigenschaft	$[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$	$[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$	$[\text{EMIM}][\text{BTI}]$
$M$ (g/mol)	197,97	236,29	391,32
$\rho_{20\text{ °C}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1,34 [Mer2010]	1,24 [Góm2006]	1,53 [Mer2010]
$\eta_{25\text{ °C}}$ (mPa·s)	36,9 ± 1,9 [Ril2010]	97,6 ± 4,6 [Jac2006]	32,5 ± 0,9 [Sch2010]
$\sigma_{25\text{ °C}}$ (mS/cm)	16,3 ± 1,6 [Vil2006]	4,0 ± 0,4 [Vil2006]	9,1 ± 0,9 [Tok2006]
$\epsilon_{r,25\text{ °C}}$	12,9 ± 0,6 [Wei2008]	27,9 ± 0,6 [Wei2008]	12,3 ± 0,6 [Wei2008]
$K_D$ , $[\text{EMIM}]^+$ , 25 °C ( $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s)	4,5 ± 0,2 [Ume2009]	1,2 ± 0,1 [Men2009]	4,8 ± 0,2 [Ume2009]
$K_D$ , Anion, 25 °C ( $10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s)	3,6 ± 0,2 [Ume2009]	0,7 ± 0,1 [Men2009]	2,9 ± 0,1 [Ume2009]

Besonders die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die relative Permittivität  $\epsilon_r$  spielen im Hinblick auf die elektrorheologische Aktivität von ERF eine entscheidende Rolle, wie in Kapitel 2.4.1 beschrieben ist. Große Unterschiede zwischen Dispergiermedium und dispergierten Partikeln bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit und der relativen Permittivität bringen große elektrorheologische Effekte mit sich. Laut dem Datenblatt der Wacker Chemie AG [Wac2001] besitzt das in dieser Arbeit als Dispergiermedium verwendete Siliconöl (Wacker AK10) bei 25 °C eine elektrische Leitfähigkeit von  $10^{-11}$  mS/cm und eine relative Permittivität von 2,61 (bei 1000 Hz). Aufgrund der großen Differenz zu den Leitfähigkeiten

und relativen Permittivitäten der ionischen Flüssigkeiten wurden diese in der vorliegenden Arbeit verwendet. Die IL unterscheiden sich bezüglich  $\sigma$  und  $\epsilon_r$  voneinander. [EMIM][BF<sub>4</sub>] besitzt bei 25 °C eine größere elektrische Leitfähigkeit als [EMIM][BTI]. Dieses wiederum hat eine mehr als doppelt so hohe elektrische Leitfähigkeit als [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Da alle ionischen Flüssigkeiten das gleiche Kation besitzen, wird der Unterschied in der elektrischen Leitfähigkeit durch das Anion verursacht. Bei Vergleich der relativen Permittivitäten ist der beinahe identische Wert für [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] auffallend. [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] besitzt eine mehr als doppelt so große relative Permittivität als die beiden anderen IL. Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit und der relativen Permittivität sind allerdings stark von der Reinheit der ionischen Flüssigkeiten abhängig und verändern sich erheblich mit steigendem Anteil an Verunreinigungen. Alle verwendeten IL besitzen einen Reinheitsgrad von mindestens 98 % (siehe auch Kapitel 6.1). Als Verunreinigungen liegen überwiegend Wasser und Halogenide vor, was bezogen auf Wasser mittels NMR-Spektren nachgewiesen wurde. Simultane Thermoanalysen der ionischen Flüssigkeiten belegen, dass der jeweilige Wassergehalt unter einem Massenprozent liegt. Da die IL nicht gereinigt wurden, sind diese Verunreinigungen bei der Diskussion der Ergebnisse zu beachten. Um die Mobilität der Ionen in der ionischen Flüssigkeit bewerten zu können, sind deren Diffusionskonstanten, die anhand von NMR-Spektren ermittelt wurden [Ume2009, Men2009], in Tabelle 3 angegeben. Die Mobilität der Ionen ist für den beabsichtigten Einsatz als elektrorheologisch aktives Additiv wichtig, da durch Verschieben der Ionen im elektrischen Feld die Größe des ER-Effekts beeinflusst wird. Je mobiler die Ionen sind, desto besser ist die Polarisation der Feststoffpartikel, in denen sie eingelagert sind. Die Diffusionskonstanten des [EMIM]<sup>+</sup>-Ions sind im Vergleich zu den jeweiligen Anionen immer größer. Damit bewegt sich das Kation für alle hier betrachteten ionischen Flüssigkeiten schneller als das Anion. Bezogen auf die absoluten Werte ist der Diffusionskoeffizient des Kations für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] allerdings deutlich geringer als bei den beiden anderen IL. Da dieser Wert aus einer separaten Studie stammt [Men2009], ist dieser Unterschied zumindest zu hinterfragen, vor allem da sich auch der Diffusionskoeffizient des Anions stark von dem der anderen Anionen unterscheidet. Bei [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] sind die Diffusionskoeffizienten des Kations beinahe identisch und auch die Koeffizienten der Anionen weisen keinen großen Unterschied auf. Inwiefern sich dies im Verhalten der in dieser Arbeit hergestellten ERF widerspiegelt, soll in einem späteren Kapitel betrachtet werden. Thermisch stabil sind [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] bis ca. 300 °C, während [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] bereits ab 150 °C thermisch zersetzt wird.

Vor Synthese der ERF müssen zunächst die modifizierten Feststoffpartikel, die später die dispergierte Phase bilden sollen, hergestellt werden. Dabei bildet das synthetisierte mesoporöse SBA-15 die Matrix für die ER-aktiven ionischen Flüssigkeiten. Diese sollen in die Poren des SBA-15 eingebracht und dort über supramolekulare Wechselwirkungen gebunden werden, um das ganze Material elektrorheologisch zu aktivieren. Damit die IL überhaupt in die Mesoporen des SBA-15 eindringen können, müssen die Ionen einen ausreichend kleinen Durchmesser besitzen. Aus verschiedenen Kristallstrukturanalysen sind die Bindungslängen in den Ionen der ionischen Flüssigkeiten bekannt. Mit Hilfe der von Matsumoto et al. berichteten Kristallstrukturen [Mat2006] und der freien Software ChemSketch (Version 8.17) der Advanced Chemistry Development Inc. wurden die Durchmesser der Ionen abgeschätzt. Aus diesen wurden unter Annahme einer kugelförmigen (für  $[\text{BF}_4]^-$ ) bzw. zylinderförmigen Geometrie (für alle anderen Ionen) die Volumina der Ionen berechnet. Beide Größen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4.** Mit ChemSketch abgeschätzte Durchmesser und daraus berechnete Volumina der in dieser Arbeit verwendeten Ionen (Annahme:  $[\text{BF}_4]^-$  kugelförmig, alle anderen Ionen zylinderförmig).

Ion	Durchmesser (nm)	Volumen ( $\text{m}^3$ )
$[\text{EMIM}]^+$	$0,85 \pm 0,02$	$1,76 \cdot 10^{-28}$
$[\text{BF}_4]^-$	$0,44 \pm 0,02$	$0,45 \cdot 10^{-28}$
$[\text{EtSO}_4]^-$	$0,73 \pm 0,02$	$1,01 \cdot 10^{-28}$
$[\text{BTI}]^-$	$0,98 \pm 0,02$	$1,36 \cdot 10^{-28}$

Alle verwendeten Anionen und das  $[\text{EMIM}]^+$ -Ion besitzen einen Durchmesser von weniger als einem Nanometer und sind damit klein genug, um in die Porenkanäle des SBA-15 gelangen zu können. Das  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion weist einen Durchmesser auf, der weniger als die Hälfte des  $[\text{BTI}]^-$ -Ions beträgt, während das  $[\text{EtSO}_4]^-$ -Ion etwas kleiner als das  $[\text{EMIM}]^+$ -Ion ist. Beim Berechnen der Ionenvolumina wurde für alle zylinderförmig angenommenen Ionen der in Tabelle 4 angegebene Durchmesser nicht als geometrischer Zylinderdurchmesser sondern als Zylinderhöhe verwendet. Das Volumen des  $[\text{BTI}]^-$ -Ions ist daher trotz eines vermeintlich größeren „Durchmessers“ kleiner als das des  $[\text{EMIM}]^+$ -Ions, weil sich die durch die Rotation um die Molekülachse aufgespannte Grundfläche der beiden Ionen voneinander unterscheidet.

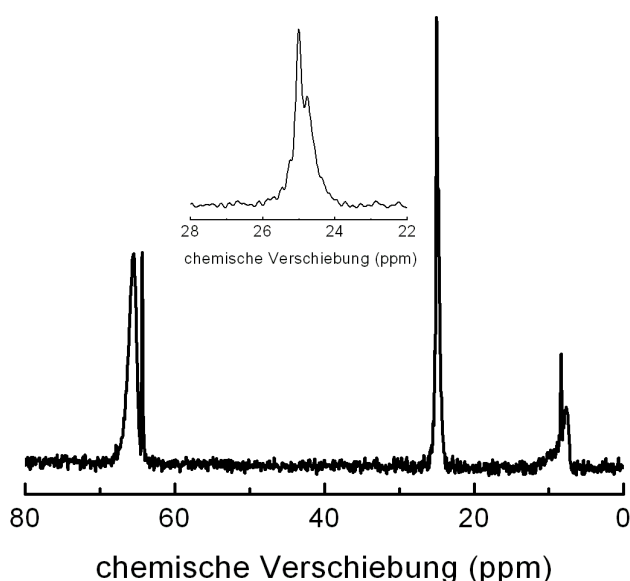
### 4.2.2 Vergleichsproben

Um mögliche Veränderungen der SBA-15 Partikel durch das Modifizierungsverfahren ausschließen zu können, wurden Vergleichsproben hergestellt. Dabei wurde das SBA-15 zunächst bei Zimmertemperatur im jeweiligen Lösungsmittel (1-Propanol, Aceton, Toluol oder n-Hexan) gerührt. Nach der Filtration wurde der Feststoff einer Soxhlet-Extraktion unterzogen und abschließend bei vermindertem Druck getrocknet. Dieses Vorgehen ist analog zum Modifizierungsverfahren von SBA-15 mit ionischen Flüssigkeiten (vgl. Kapitel 6.2.2). Die Vergleichsproben wurden jedoch ohne den Einsatz von IL synthetisiert.

REM-Aufnahmen und Stickstoffsorptionsmessungen der Proben zeigen, dass sich die äußere Gestalt und die poröse Struktur der SBA-15 Partikel durch die durchgeführte Behandlung nicht verändern.

Über den Kohlenstoffgehalt der Vergleichsproben können die Mengen an Lösungsmittelrückständen nach der Soxhlet-Extraktion und der anschließenden vierstündigen Trocknung quantifiziert werden. Mit 1,9 % (g/g) ist der Anteil von n-Hexan im Material am geringsten. Die Massenanteile von Aceton und Toluol sind mit 7,6 % bzw. 8,6 % deutlich größer, liegen jedoch noch unter dem Anteil von 1-Propanol (10,8 %).

Sowohl IR-Spektren, als auch  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren – hier erfolgt die Kreuzpolarisation mit variabler Amplitude (engl. *variable amplitude cross polarization*, VACP) – und die Messkurven der simultanen Thermoanalyse belegen die Existenz von Lösungsmittel in den Proben.



**Abbildung 19.**  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum der SBA-15 Vergleichsprobe nach Soxhlet-Extraktion in 1-Propanol. – Spektrum im Bereich 22–28 ppm vergrößert.



Bei der in 1-Propanol hergestellten Vergleichsprobe kann durch die beiden letztgenannten Analysemethoden deutlich nachgewiesen werden, dass während der Soxhlet-Extraktion Silanolgruppen des SBA-15 mit Lösungsmittelmolekülen zu Propoxysilaneinheiten reagieren. In Abbildung 19 ist das  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum der Probe nach der Soxhlet-Extraktion in 1-Propanol dargestellt. Neben den drei scharfen Resonanzsignalen des 1-Propanols bei chemischen Verschiebungen von 8,4 ppm, 25,0 ppm und 64,4 ppm [Hes2005a] treten drei weitere, breite Signale im Spektrum bei 7,7 ppm, 24,8 ppm und 65,5 ppm auf. Diese können nur durch Propoxysilangruppen hervorgerufen werden, da keine weitere kohlenstoffhaltige Spezies in der Probe enthalten ist und die chemischen Verschiebungen nahe denen des 1-Propanols liegen. Zudem kann im Rahmen einer Thermoanalyse bei Temperaturen zwischen 200 °C und 450 °C eine Zersetzungsreaktion detektiert werden. Diese verläuft exotherm und führt zu einer signifikanten Abnahme der Probenmasse. Im Vergleich zur Probe vor der Soxhlet-Extraktion, bei der im genannten Temperaturbereich nur Silanolkondensationsreaktionen ablaufen, liegt der Massenverlust um 1,8 % höher. Auf diese Weise kann die Menge der in der Probe vorhandenen Propoxysilaneinheiten abgeschätzt werden.

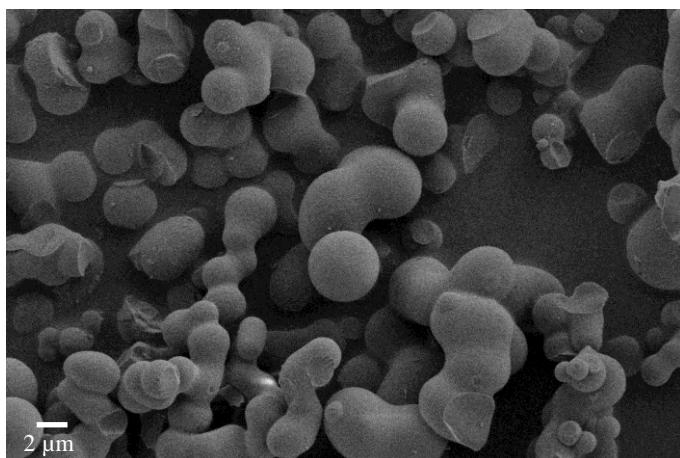
Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass sich das SBA-15 durch das Modifizierungsverfahren mit reinem Aceton, Toluol und n-Hexan chemisch nicht verändert. Nur bei Einsatz von 1-Propanol reagiert SBA-15 mit dem Lösungsmittel, wobei sich Propoxysilangruppen bilden. Welche Auswirkungen dies für das Modifizieren mit ionischer Flüssigkeit hat, wird in den folgenden Kapiteln erläutert.

#### 4.2.3 Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>]

Das Modifizieren von SBA-15 mit ionischer Flüssigkeit verläuft in zwei Schritten. Im ersten Schritt werden die Ionen in die Porenkanäle eingeführt und über supramolekulare Wechselwirkungen mit den Hydroxylgruppen an die Porenwand gebunden. Als Transportmittel für die IL wird ein geeignetes organisches Lösungsmittel verwendet. Durch den zweiten Schritt wird ein späteres Auswaschen der ionischen Flüssigkeit aus dem Porensystem bzw. von der Partikeloberfläche verhindert. Das modifizierte Pulver wird in einer Soxhlet-Apparatur mit siedendem Lösungsmittel extrahiert und somit alle Ionen entfernt, die nicht stark genug an die poröse Matrix gebunden sind.

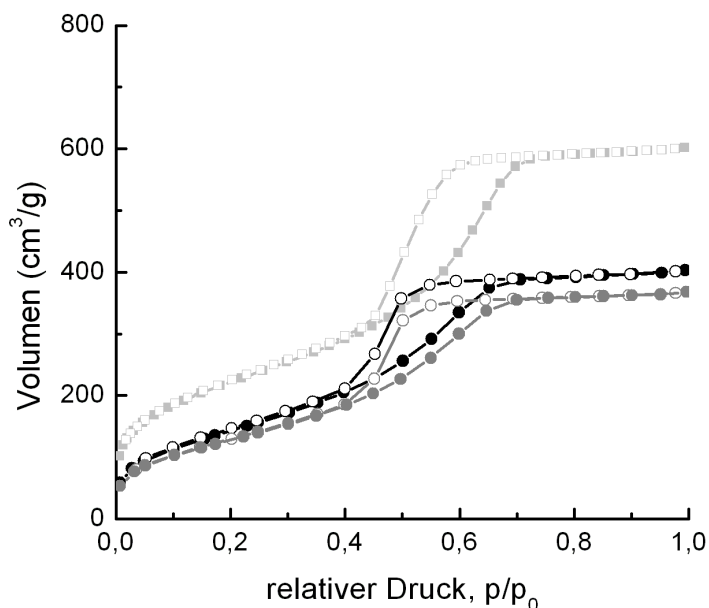
Zunächst soll beschrieben werden, wie sich das Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] auf die SBA-15 Matrix auswirkt. In Abbildung 20 ist die REM-Aufnahme einer Probe nach der Soxhlet-Extraktion in n-Hexan gezeigt. Im Vergleich zu calciniertem SBA-15 (Abbildung 12,

Kapitel 4.1) bleibt die äußere Partikelgestalt nach Reaktion mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  unverändert. Die Kugelform bleibt ebenso wie die Größenverteilung der Partikel erhalten.



**Abbildung 20.** REM-Aufnahme von mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  modifiziertem SBA-15 nach der Soxhlet-Extraktion in n-Hexan.

Die Effekte der Modifizierungsreaktion auf die innere Porenstruktur und die Porosität sind dagegen deutlich, wie anhand der Stickstoffsorptionsisothermen in Abbildung 21 zu erkennen ist.



**Abbildung 21.** Stickstoffsorptionsisothermen verschiedener SBA-15 Proben aus dem Modifizierungsprozess mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ . – Adsorptions- (gefüllte Symbole) und Desorptionsisotherme (leere Symbole) einer Probe aus calciniertem SBA-15 (Quadrate), einer mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  in n-Hexan modifizierten Probe direkt nach der Reaktion (graue Kreise) und einer modifizierten Probe nach der Soxhlet-Extraktion (schwarze Kreise). Der mittels simultaner Thermoanalyse ermittelte Massenanteil an  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  in der Probe (vgl. Kapitel 6.3) beträgt direkt nach der Reaktion ( $14,2 \pm 0,5$ ) % bzw. nach der Soxhlet-Extraktion ( $15,0 \pm 0,5$ ) %.

Die Isothermen der modifizierten Proben sind deutlich zu geringeren Volumina verschoben, was eine Abnahme des Gesamtporenvolumens bedeutet. Diese wird durch das Einlagern von

[EMIM][BF<sub>4</sub>] in das poröse SBA-15 Material verursacht. Dabei liegen die Isothermen der Probe direkt nach der Reaktion (graue Kreise) geringfügig niedriger als die der extrahierten Probe (schwarze Kreise). Durch die Soxhlet-Extraktion wird folglich das durch die ionische Flüssigkeit eingenommene Volumen in der Probe verringert bzw. ein Teil der ionischen Flüssigkeit aus dem System entfernt. Die Isothermenform der beiden modifizierten Proben ist identisch (Typ-IV Isotherme), wobei sich die Form der Hysterese im Vergleich zu calciniertem SBA-15 geringfügig ändert, ihren H<sub>2</sub>-Charakter jedoch beibehält. Beide Proben enthalten demnach auch nach dem Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] nachweislich Mesoporen, die mit Stickstoff gefüllt werden. Die aus den Stickstoffsorptionsmessungen ermittelten spezifischen Oberflächen, Gesamtporenvolumina und Porendurchmesser der Proben sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

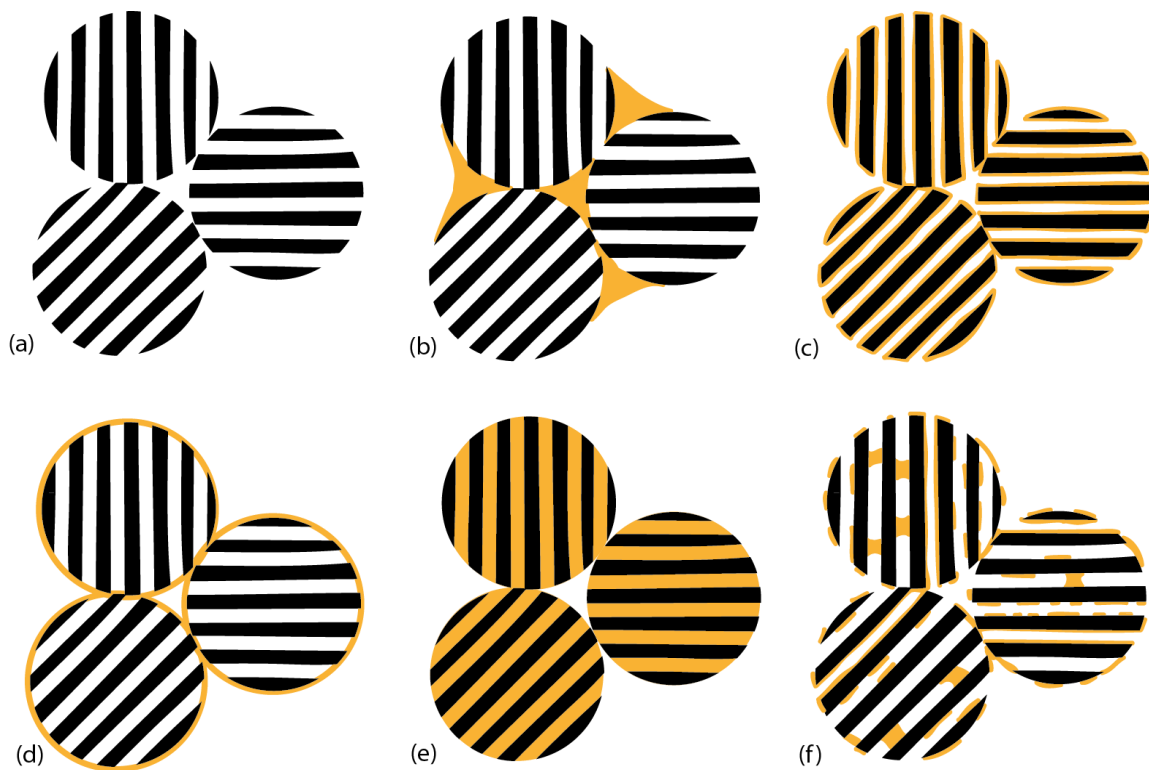
**Tabelle 5.** Anhand der Stickstoffsorptionsmessungen erhaltene Größen der SBA-15 Proben aus dem Modifizierungsprozess mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] –  $S_{BET}$  spezifische Oberfläche nach BET-Methode;  $V_{total}$  Gesamtporenvolumen;  $d_{BJH(des)}$  aus Desorptionsisotherme ermittelter Porendurchmesser nach BJH-Methode.

SBA-15 Probe	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{total}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$d_{BJH(des)}$ (nm)
calciniert	768	0,93	4,0
nach Reaktion mit [EMIM][BF <sub>4</sub> ]	467	0,57	4,0
nach Soxhlet-Extraktion	522	0,63	4,0

Neben der bereits angesprochenen Abnahme des Gesamtporenvolumens verringert sich auch die spezifische Oberfläche des SBA-15 deutlich durch das Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Dabei nehmen beide Größen um 32 % ab, wenn man die Probe nach der Soxhlet-Extraktion mit der calcinierten Probe vergleicht. Der mit Hilfe der BJH-Methode ermittelte Porendurchmesser verändert sich durch den Modifizierungsprozess nicht. In der extrahierten Probe sind 15,0 % (g/g) [EMIM][BF<sub>4</sub>] enthalten, was anhand von simultaner Thermoanalyse bestimmt wurde (siehe dieses Kapitel, S. 64).

Gemeinsam mit den Daten der Stickstoffsorptionsmessungen lässt sich hieraus ableiten, wie die ionische Flüssigkeit in der SBA-15 Matrix angeordnet ist. In Abbildung 22 sind sechs unterschiedliche Situationen schematisch dargestellt, wobei im Vergleich zur Realität (vgl. Kapitel 4.1) drei vereinfachende Annahmen gemacht sind. Erstens sind die Mesoporen vollkommen parallel angeordnet und besitzen damit eine hohe Fernordnung. Zweitens ist das Verhältnis der Mesoporen zur Partikelgröße deutlich vergrößert dargestellt. Drittens ist die von der ionischen Flüssigkeit auf der Partikeloberfläche ausgebildete Monolage deutlich dicker als in Wirklichkeit. In Abbildung 22a ist die SBA-15 Matrix ohne ionische Flüssigkeit

zeigt, was dem Zustand vor dem Modifizieren entspricht. Die spezifische Oberfläche  $S_{BET}$ , das Gesamtporenvolumen  $V_{total}$  und der Porendurchmesser  $d_{BJH}$  besitzen die in Tabelle 5 aufgeführten Werte für calciniertes SBA-15. Den Hauptanteil an  $S_{BET}$  und  $V_{total}$  der Probe nehmen die Poren in den SBA-15 Partikeln ein.



**Abbildung 22.** Schema der möglichen Verteilung der ionischen Flüssigkeit (gelb) in der porösen SBA-15 Matrix (schwarz). – Vereinfachte Darstellung an drei agglomerierten Partikeln.

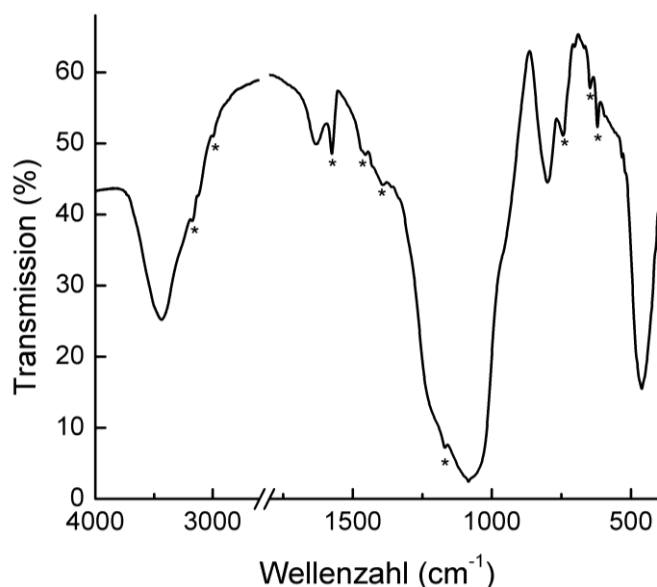
Wird in das poröse System ionische Flüssigkeit eingebracht, kann sich diese dort unterschiedlich verteilen. Denkbar ist, dass sich die Flüssigkeit nur in die Zwischenräume der SBA-15 Partikel und nicht in die Poren einlagert (Abbildung 22b). In diesem Fall sind die Mesoporen der am äußersten Rand der Agglomerate angeordneten SBA-15 Partikel von außen zugänglich und der Porendurchmesser unverändert. Daher bilden die Adsorptions- und Desorptionsisotherme der Stickstoffsorption eine Hystereseschleife aus. Die im Innern der Agglomerate gelegenen Partikel sind jedoch nicht von außen erreichbar, weshalb die Hystereseschleife entsprechend gestaucht ist. Das Gesamtporenvolumen nimmt um die Summe aus dem durch die ionische Flüssigkeit eingenommenen Volumen und dem Volumen der eingeschlossenen SBA-15 Partikel ab. Ebenso verringert sich die spezifische Oberfläche der Probe deutlich, da nur noch ein geringer Anteil der Poren vom Detektionsgas erreicht werden kann. In Abbildung 22c bildet die ionische Flüssigkeit eine komplette Schicht um die SBA-15 Matrix aus, sowohl auf der äußeren Oberfläche als auch in den Poren. In diesem Fall

bleiben die Mesoporen für ein Detektionsmedium von außen erreichbar und die Stickstoffsorptionskurve weist eine Hystereseschleife auf. Der Porendurchmesser ist allerdings kleiner als der des calcinierten SBA-15, wobei die Abnahme von der Schichtdicke abhängig ist. Das Gesamtporenvolumen der Probe verringert sich im Vergleich zum Ausgangszustand nur um das durch die ionische Flüssigkeit eingebrachte Volumen. Bezogen auf die spezifische Oberfläche der Probe muss zwischen äußerer und innerer Oberfläche unterschieden werden. Durch die ionische Flüssigkeit auf der äußeren Partikeloberfläche nimmt  $S_{BET}$  geringfügig zu, da sich der Durchmesser der kugelförmigen Partikel leicht vergrößert. In den zylinderförmigen Poren bewirkt die komplette Monolage an ionischer Flüssigkeit eine Abnahme des Porendurchmessers und damit auch eine Abnahme der Oberfläche. Da im SBA-15 die Mesoporen anteilig mehr Oberfläche generieren als die äußere Partikeloberfläche, nimmt die spezifische Oberfläche durch das Ausbilden einer Schicht an ionischer Flüssigkeit insgesamt ab. Anders stellt sich die Situation dar, wenn – wie in Abbildung 22d gezeigt – die ionische Flüssigkeit eine geschlossene Schicht um die SBA-15 Partikel bildet. Dadurch sind die Poren in den Partikeln, sowie der Raum zwischen den agglomerierten Partikeln nicht mehr für ein Detektionsgas zu erreichen. In diesem Fall besitzen die Stickstoffsorptionsisothermen keine Hystereseschleife und die Angabe eines Porendurchmessers ist nicht ohne Weiteres möglich. Da das Poreninnere verschlossen ist, verringern sich  $S_{BET}$  und  $V_{total}$  deutlich. Hierbei ist die Abnahme des Gesamtporenvolumens viel größer, als das durch die ionische Flüssigkeit eingenommene Volumen. Ähnliche Folgen auf die mittels Stickstoffsorptionsmessungen bestimmten charakteristischen Werte hat die in Abbildung 22e dargestellte Anordnung der ionischen Flüssigkeit in der SBA-15 Matrix. Alle Poren sind komplett mit ionischer Flüssigkeit gefüllt und daher nicht für den Stickstoff erreichbar. In Analogie zu Abbildung 22d weisen die Sorptionsisothermen keine Hystereseschleife auf und es kann kein korrekter Porendurchmesser angegeben werden. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche ist im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich, während  $V_{total}$  um die Summe aus dem Volumen der ionischen Flüssigkeit und dem Volumen des Raumes zwischen den agglomerierten Partikeln sinkt. Natürlich ist eine derartige Situation nur denkbar, wenn der Anteil der ionischen Flüssigkeit im Material dementsprechend groß ist. Abbildung 22f zeigt eine Verteilung der ionischen Flüssigkeit in der SBA-15 Matrix, die eine Kombination aus den bereits diskutierten Fällen bildet. Die äußere Partikeloberfläche ist partiell mit ionischer Flüssigkeit belegt, der Großteil befindet sich jedoch im Inneren der Poren. Es existieren Bereiche, in denen wie in Abbildung 22c eine komplette Schicht an IL ausgebildet ist, genauso wie Poren, in denen nur einzelne Flächen mit

ionischer Flüssigkeit belegt sind. Einzelne Poren sind vollständig oder teilweise durch eine dünne Schicht an IL verschlossen und daher für den bei den Sorptionsmessungen verwendeten Stickstoff nicht zugänglich. Dies kann sowohl am äußeren Porenrand analog zur Situation in Abbildung 22d, als auch innerhalb der Poren der Fall sein. Das Gesamtporenvolumen einer derart aufgebauten Probe ist durch den auftretenden Porenverschluss deutlich geringer als das von der ionischen Flüssigkeit eingenommene Volumen. Gleiches gilt auch für die spezifische Oberfläche. Es existiert eine Hystereseschleife zwischen den Sorptionsisothermen, da ein Teil der Poren für den Stickstoff erreichbar bleibt. Der Porendurchmesser liegt nahe dem Ausgangswert für calciniertes SBA-15, weil der äußere Porenrand in der Probe nur partiell mit IL belegt ist und damit der Porendurchmesser nur anteilig abnimmt.

Um die Anordnung der ionischen Flüssigkeit in der modifizierten SBA-15 Probe abschätzen zu können, sind theoretische Überlegungen hilfreich. In Kapitel 4.2.1 ist das Volumen eines Moleküls an [EMIM][BF<sub>4</sub>] zu  $2,21 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$  berechnet. Die in Tabelle 5 beschriebene modifizierte SBA-15 Probe hat einen Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von 15 % (g/g), d. h. in 1 g der Probe befinden sich 0,15 g [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Über die Stoffmenge kann das von der ionischen Flüssigkeit eingenommene Volumen damit zu  $0,10 \text{ cm}^3$  berechnet werden. Ursprünglich besitzt 1 g calciniertes SBA-15 ein Gesamtporenvolumen von  $0,93 \text{ cm}^3$ . Da der Anteil an SBA-15 in der modifizierten Probe jedoch nur 85 % (g/g) ist, liegt der Ausgangswert für  $V_{total}$  bei  $0,79 \text{ cm}^3$ . Somit beträgt das theoretische Gesamtporenvolumen der modifizierten SBA-15 Probe  $0,69 \text{ cm}^3/\text{g}$  im Vergleich zu dem aus der Stickstoffsorptionsanalyse erhaltenen Wert von  $0,63 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Es wird also geringfügig mehr Volumen von der ionischen Flüssigkeit eingenommen, als theoretisch möglich, was nur durch das Verschließen von Poren erklärt werden kann. Ein analoges quantitatives Abschätzen für die spezifische Oberfläche der modifizierten Proben ist nicht möglich, da Informationen über das Verhältnis von äußerer zu innerer Partikeloberfläche für SBA-15 fehlen. Zudem ist die Oberflächenbeschaffenheit der Ionen in den Poren der Matrix nicht bekannt und damit auch nicht, welche Oberfläche sich dem Detektionsgas Stickstoff bietet. Qualitativ kann jedoch gesagt werden, dass der anhand der Volumenbetrachtung erhaltene Porenverschluss ein Abnehmen der spezifischen Oberfläche zur Folge hat. Desweiteren führt der Einschluss der ionischen Flüssigkeit in den Partikelporen zu einer zusätzlichen Reduzierung von  $S_{BET}$ . Im Hinblick auf die Verteilung der ionischen Flüssigkeit in der porösen Matrix bleibt festzuhalten, dass die in Abbildung 22f dargestellte Situation am ehesten zu den durch die Stickstoffsorptionsmessung erhaltenen Größen passt.

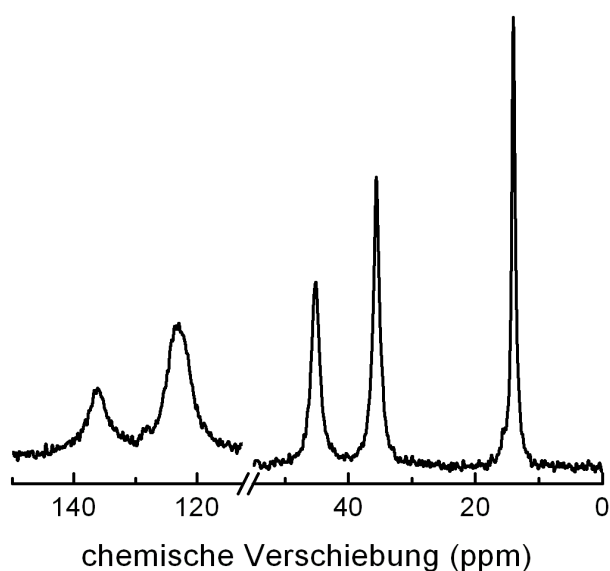
Die Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit in den SBA-15 Proben kann mit Hilfe von IR- und NMR-Spektren nachgewiesen werden. In Abbildung 23 ist das IR-Spektrum einer in n-Hexan mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion gezeigt. Neben den fünf durch die SBA-15 Matrix verursachten Schwingungsbanden sind eine Reihe zusätzlicher Banden im IR-Spektrum erkennbar, die durch das [EMIM]<sup>+</sup>-Ion der IL hervorgerufen werden. Die C–H-Valenzschwingungen erfolgen bei Wellenzahlen um 3000 cm<sup>-1</sup>, während die Deformationsschwingungen im Bereich 1500–1150 cm<sup>-1</sup> liegen. Die Schwingungsbanden der C–N-Bindungen des Imidazoliumrings treten bei 1170 cm<sup>-1</sup> (Valenzschwingung), 647 cm<sup>-1</sup> und 621 cm<sup>-1</sup> (beides Deformationsschwingungen) auf. Die im Imidazoliumring angeregten C–C- bzw. C–N-Streck- und Deformationsschwingungen liegen bei 1576 cm<sup>-1</sup> und 700 cm<sup>-1</sup>. Bei 744 cm<sup>-1</sup> tritt die im [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> existierende Streckschwingung der B–F-Bindung auf [Kat2004].



**Abbildung 23.** IR-Spektrum (KBr-Pressling) einer in n-Hexan mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion. – Schwingungsbanden des [EMIM][BF<sub>4</sub>] mit „\*“ gekennzeichnet.

In Abbildung 24 ist das <sup>13</sup>C-VACP/MAS-NMR Spektrum einer mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] in n-Hexan modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion dargestellt. Es sind drei intensive Resonanzsignale bei chemischen Verschiebungen unter 50 ppm zu erkennen, welche durch die drei Kohlenstoffatome der Alkylsubstituenten am Imidazoliumring des Kations verursacht werden [Gai2004]. Das Signal bei 14,0 ppm ist dem Kohlenstoffatom der Ethylgruppe zuzuordnen, welches nicht direkt an den Imidazoliumring gebunden ist. Das Kohlenstoffatom der direkt am Imidazoliumring vorhandenen Methylgruppe bewirkt das Resonanzsignal bei 35,6 ppm, das direkt am Ring gebundene Kohlenstoffatom der

Ethylgruppe erzeugt das Signal bei 45,2 ppm. Die im Imidazoliumring enthaltenen Kohlenstoffatome verursachen Resonanzsignale bei chemischen Verschiebungen über 100 ppm. Dabei liegen die Signale der Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung nahe beieinander und können im in Abbildung 24 gezeigten Spektrum nicht unterschieden werden. Sie bilden das breite Resonanzsignal bei 122,9 ppm. Das Kohlenstoffatom der N=C-N-Bindung besitzt eine Resonanzfrequenz von 136,1 ppm im NMR-Spektrum [Gai2004]. Somit kann das Kation der ionischen Flüssigkeit in der Probe nachgewiesen werden. Die Anwesenheit des  $[\text{BF}_4]^-$ -Ions mittels  $^{19}\text{F}$ -NMR- oder  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit geprüft. Die Anionen der beiden anderen ionischen Flüssigkeiten enthalten Kohlenstoffatome und können durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren detektiert werden (vgl. Kapitel 4.2.4 bzw. 4.2.5).

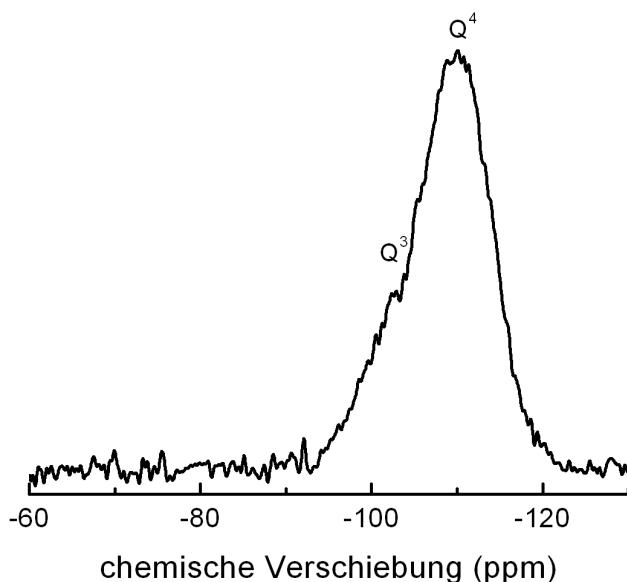


**Abbildung 24.**  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum einer in n-Hexan mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion.

Anhand von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurde untersucht, wie sich die Modifizierungsreaktion auf die SBA-15 Matrix auswirkt. Im Vergleich zum Spektrum der calcinierten SBA-15 Probe (vgl. Kapitel 4.1, Abbildung 17) ist im vorliegenden Spektrum, das in Abbildung 25 dargestellt ist, kein Resonanzsignal eines  $\text{Q}^2$ -Siliciumatoms zu erkennen. Das Signal der  $\text{Q}^4$ -Einheiten bei einer chemischen Verschiebung von  $-110,1$  ppm dominiert, während das bei  $-101,3$  ppm vorliegende Resonanzsignal der  $\text{Q}^3$ -Einheit nur als Schulter auftritt. Dabei beträgt das mit Hilfe von Gaußfunktionen ermittelte Intensitätsverhältnis  $\text{Q}^3 : \text{Q}^4 = 1 : 4$ . Somit liegen in mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  modifiziertem SBA-15 nur noch Siliciumatome mit höchstens einer Silanolgruppe vor. Da der Anteil der  $\text{Q}^4$ -Einheiten in der Probe mit 80 % im

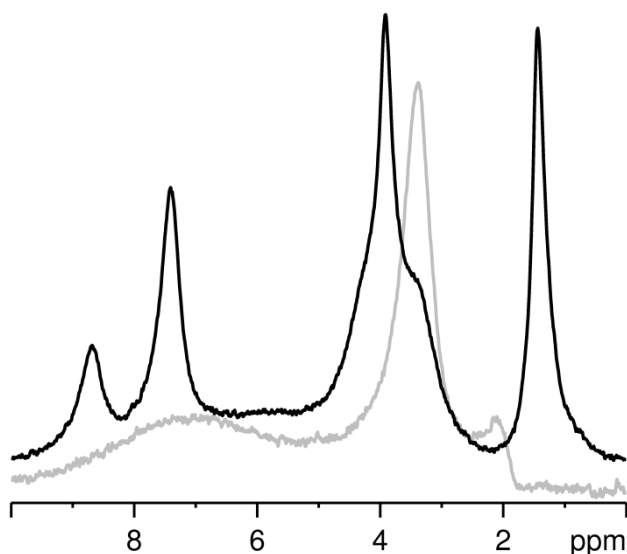


Vergleich zu calciniertem SBA-15 höher liegt (69 %, vgl. Kapitel 4.1), sollte deren Zunahme durch Kondensationsreaktionen zwischen  $Q^2$ - oder  $Q^3$ -Einheiten während des Modifizierungsprozesses bedingt sein. Dieser Prozess kann jedoch nur bei entsprechender räumlicher Nähe der Silanolgruppen bzw. ausreichender Flexibilität des Silica-Gerüsts ablaufen. Ob oder welchen Beitrag die im System vorliegende IL an diesem Prozess hat, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Allerdings existieren bereits Patente, in denen der Einsatz von [EMIM][BF<sub>4</sub>] als Katalysator bei Veresterungsreaktionen beschrieben ist [Den2002]. Jedenfalls unterscheidet sich der Kondensationsgrad des SBA-15 vor und nach Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] voneinander, was anhand der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektren gezeigt werden kann.



**Abbildung 25.** <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum einer mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] in n-Hexan modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion bei einer Rotationsfrequenz von 6900 Hz. – Anzahl der Siliciumatome in der zweiten Koordinationssphäre des jeweiligen Siliciumatoms  $Q^n$  mit  $n$  angegeben.

Daneben zeigen auch <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektren der Proben vor und nach dem Modifizieren deutliche Unterschiede, wie anhand von Abbildung 26 zu sehen ist.

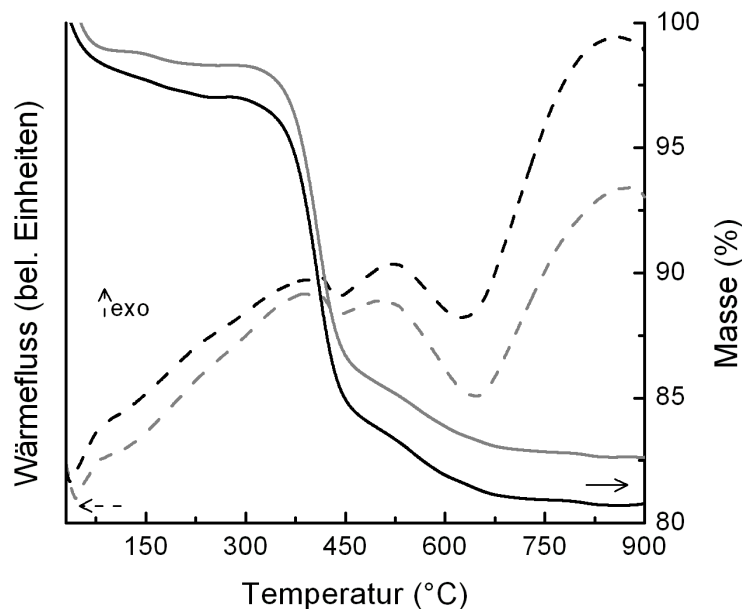


**Abbildung 26.**  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum einer calcinierten SBA-15 Probe (graue Kurve) und einer mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  modifizierten SBA-15 Probe (schwarze Kurve) nach der Soxhlet-Extraktion.

Im  $^1\text{H}$ -MAS-Spektrum von calciniertem SBA-15 ist lediglich ein deutliches Resonanzsignal bei einer chemischen Verschiebung von 3,4 ppm erkennbar, welches von den Protonen der Silanolgruppen hervorgerufen wird. Nach dem Modifizierungsprozess wird dieses Signal von einem intensiveren Resonanzsignal bei 3,9 ppm überlagert. Daneben sind weitere Resonanzsignale bei 1,4 ppm, 7,4 ppm und 8,7 ppm erkennbar, die von den Protonen des  $[\text{EMIM}]^+$ -Ions erzeugt werden. Die drei an den Imidazoliumring gebundenen Protonen verursachen Resonanzsignale bei chemischen Verschiebungen über 6 ppm, wobei das am Kohlenstoffatom der  $\text{N}=\text{C}-\text{N}$ -Bindung sitzende Proton das Signal bei 8,7 ppm hervorruft. Die beiden Protonen an den Kohlenstoffatomen der  $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erzeugen sich überlagernde Resonanzsignale bei 7,4 ppm, deren Integral das Doppelte des Signals bei 8,7 ppm beträgt. Die Protonen der Alkylsubstituenten am Imidazoliumring führen zu Resonanzsignalen bei chemischen Verschiebungen unter 6 ppm.

Anhand von  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren und kinetischen Untersuchungen schließen Haumann et al. auf die Struktur der ionischen Flüssigkeit in speziellen porösen Katalysatorsystemen und entwerfen folgendes Modell [Hau2010]. Liegen im System keine oder zu geringe Mengen an IL vor, so dominiert das Protonensignal der Silanolgruppen der porösen  $\text{SiO}_2$ -Matrix. Ist der gesamte Katalysator von einer geschlossenen Schicht an ionischer Flüssigkeit bedeckt, dann sind im  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektrum das Signal der Silanolgruppen und die Resonanzsignale der Protonen der IL nebeneinander existent. Dominieren die Signale der Protonen aus der ionischen Flüssigkeit im Spektrum, so sind die Poren des Katalysators mit IL gefüllt. Übertragen auf das modifizierte SBA-15 nach der Soxhlet-Extraktion bedeutet

dies, dass zumindest die Poren mit einer Schicht an ionischer Flüssigkeit bedeckt und teilweise vollständig gefüllt sind. Das bestätigt die mittels Stickstoffsorption gemachten Beobachtungen der abnehmenden spezifischen Oberflächen und Gesamtporenvolumina.



**Abbildung 27.** Simultane Thermoanalyse von mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] in n-Hexan modifiziertem SBA-15. – Messkurven der Thermogravimetrie (ganze Linien) und der differentiellem Thermoanalyse (gestrichelte Linien) von SBA-15 nach der Reaktion mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] (grau) und nach der Soxhlet-Extraktion (schwarz).

Neben der Struktur des mit ionischer Flüssigkeit modifizierten SBA-15 soll auch dessen thermisches Verhalten diskutiert werden. In Abbildung 27 sind die mittels STA aufgenommenen Kurven einer mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Probe direkt nach der Reaktion in n-Hexan (grau) und nach der Soxhlet-Extraktion (schwarz) gezeigt. Sowohl die Messkurven der DTA als auch der TG verlaufen für beide Proben beinahe parallel. Nach einer ersten Massenverluststufe unterhalb von 150 °C, bei der das in den Proben enthaltene restliche Lösungsmittel n-Hexan endotherm entfernt wird, nimmt die Masse bis 300 °C aufgrund erster Kondensationsreaktionen zwischen Silanolgruppen geringfügig ab. Bei Temperaturen über 300 °C beginnt sich das in den Proben enthaltene [EMIM][BF<sub>4</sub>] exotherm zu zersetzen, was bei 700 °C vollständig abgeschlossen ist. Im Intervall 700–900 °C laufen weitere Silanolkondensationsreaktionen in der Probe ab, die jedoch nur geringe Massenabnahmen hervorrufen. Die deutlichen exothermen Signale in diesem Intervall stellen Artefakte aus der Korrekturmessung dar und sollen daher nicht weiter berücksichtigt werden. Im hier gezeigten Fall liegt der Gesamtmassenverlust der Probe zwischen 30 °C und 900 °C nach der Modifizierungsreaktion mit 17,4 % zwei Prozentpunkte niedriger als nach der Soxhlet-Extraktion (19,2 %). Der Hauptgrund hierfür liegt im unterschiedlichen

Lösungsmittel- und Wassergehalt der beiden Proben. Der Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in beiden Proben ist dagegen ungefähr gleich (14,2 % bzw. 15,0 %), was an den Massenverlusten der Proben im Bereich 300–700 °C sichtbar wird. Aus der TG-Kurve kann somit die Menge an IL im Material quantifiziert werden.

Um dies möglichst exakt anhand der Daten aus der STA durchführen zu können, muss neben der Silica-Matrix auch der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels berücksichtigt werden. Deshalb werden auch die in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Vergleichsproben (SBA-15 in reinem Lösungsmittel) thermogravimetrisch analysiert. Die reinen IL werden thermisch zwischen 150 °C und 700 °C ([EMIM][EtSO<sub>4</sub>]) bzw. 290 °C und 700 °C ([EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI]) zersetzt. Daher wird von der mit ionischer Flüssigkeit modifizierten SBA-15 Probe und von der dazugehörigen Vergleichsprobe der Massenverlust im Zersetzungsbereich der enthaltenen IL bestimmt. Die Differenz der beiden Werte ergibt den Anteil an im SBA-15 eingelagerter ionischer Flüssigkeit, der aus den Daten der STA bestimmt wurde.

Beim Modifizierungsprozess mit ionischer Flüssigkeit können einige Parameter variiert werden. Nachfolgend sollen am Beispiel des Modifizierens von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] die Einflüsse der einzelnen Reaktionsparameter auf die nach dem Verfahren im porösen Material enthaltene Menge an IL untersucht und erläutert werden. Als Ziel sollen die Prozessparameter möglichst effizient gewählt werden, um mit geringen Eduktmengen eine optimale Ausbeute zu erhalten.

#### *Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von der Reaktionszeit*

Die Versuche werden in n-Hexan bei Zimmertemperatur durchgeführt. Das Massenverhältnis zwischen IL und SBA-15 im Ansatz beträgt 1 : 5 bei einer Reaktionszeit zwischen 2 h und 24 h. Die modifizierten Proben werden danach fünf Stunden in siedendem Lösungsmittel in einer Soxhlet-Apparatur extrahiert und anschließend vier Stunden bei reduziertem Druck getrocknet. In Tabelle 6 ist der mittels STA ermittelte Anteil der in der Probe enthaltenen Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] nach der Reaktion und nach der Soxhlet-Extraktion gezeigt.

**Tabelle 6.** Mithilfe der STA bestimmter Massenanteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] (in % (g/g)) im Feststoff nach der Reaktion und fünfständiger Soxhlet-Extraktion in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. – Reaktionstemperatur 25 °C; Trocknungszeit 4 h; maximal möglicher Gehalt an IL: 16,7 % (g/g).

Reaktionsschritt	Reaktionszeit (h)				
	2	4	6	8	24
nach der Reaktion	13,0 ± 0,5	14,2 ± 0,5	13,9 ± 0,5	13,3 ± 0,5	13,8 ± 0,5
nach der Soxhlet-Extraktion	14,0 ± 0,5	15,0 ± 0,5	13,9 ± 0,5	13,4 ± 0,5	14,2 ± 0,5

Aus den in Tabelle 6 angegebenen Werten ist ersichtlich, dass der Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Probe im untersuchten Zeitintervall näherungsweise unabhängig von der Reaktionszeit ist. Dabei stimmt der Anteil an IL nach der Soxhlet-Extraktion im Rahmen des angegebenen Fehlers mit dem Wert direkt nach der Reaktion überein. Der theoretisch maximale Gehalt an eingelagertem [EMIM][BF<sub>4</sub>] wird durch das Eduktverhältnis vorgegeben und beträgt bei den vorliegenden Proben 16,7 % (g/g). Da der Anteil an IL in den Proben nach der Soxhlet-Extraktion mindestens 13,4 % (g/g) ist, liegt die Ausbeute bezüglich der ionischen Flüssigkeit bei über 80 %. Die gewählten Reaktionsparameter bedingen somit einen effizienten Prozess. Um die mittels STA berechneten Anteile an IL im Material zu verifizieren, wurden ausgewählte Proben mit Säure aufgeschlossen und mit optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl. *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, ICP-OES) analysiert. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt wurde gravimetrisch bestimmt, wobei die ICP-OES die Ergebnisse der STA bestätigt. Als weitere Methode wurden die Proben mit Hilfe einer Elementaranalyse charakterisiert, die den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den Proben bestimmt (CHNS-Analyse). Allerdings lagen die daraus ermittelten Anteile an IL stets über dem maximal möglichen Gehalt, weshalb diese Analysemethode als nicht geeignet eingestuft wurde. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird der Anteil an ionischer Flüssigkeit in den Proben immer als der mit dem thermogravimetrischen Verfahren erhaltene Wert angegeben.

Für das Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] in n-Hexan bleibt festzuhalten, dass der Anteil an IL im Material im untersuchten Zeitraum unabhängig von der Reaktionszeit ist (vgl. Tabelle 6). Bereits nach zwei Stunden Reaktionszeit und anschließender Soxhlet-Extraktion ist die maximale Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] im SBA-15 eingelagert. Die in dieser Arbeit verwendete Standardreaktionszeit beträgt vier Stunden, da dies einen guten Kompromiss zwischen kurzer Reaktionszeit und vollständig abgelaufener Modifizierungsreaktion darstellt.

*Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von der Extraktionszeit*

Neben der reinen Reaktionszeit stellt die Dauer der Soxhlet-Extraktion einen weiteren variablen Parameter des Modifizierungsprozesses dar. Daher wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Proben nach vierstündiger Reaktion für 5–15 h Stunden mit siedendem Lösungsmittel extrahiert wurden. Die Versuche ergaben, dass im untersuchten Bereich die eingelagerte Menge an ionischer Flüssigkeit im Material unabhängig von der Extraktionszeit ist. Daher wurde für die weiteren Versuchsreihen die Extraktionszeit auf fünf Stunden festgelegt.

*Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von der Reaktionstemperatur*

Eine weitere Variable beim Modifizieren von SBA-15 mit IL bildet die Reaktionstemperatur. In ersten Versuchen wurden hierzu SBA-15 und [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 40 °C und 60 °C zur Reaktion gebracht bevor die Soxhlet-Extraktion durchgeführt wurde. Im Vergleich zur Reaktion bei 25 °C ergab sich bei höheren Reaktionstemperaturen kein signifikanter Anstieg des Anteils an ionischer Flüssigkeit im Material. Deshalb wurde die Reaktionstemperatur bei 25 °C belassen.

*Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] vom Eduktverhältnis*

Ein wichtiges Ziel ist, den Anteil an IL im Material nach dem Modifizierungsprozess durch geeignete Wahl des Eduktverhältnisses gezielt zu steuern. Nur auf diese Weise kann dann die Konzentration an ionischer Flüssigkeit in den aus den modifizierten Materialien hergestellten ERF exakt eingestellt werden. Deshalb wurde das Verhältnis von SBA-15 zu IL variiert und die im Material enthaltene Menge an ionischer Flüssigkeit bestimmt. In Tabelle 7 sind die Ergebnisse für die Modifizierung in n-Hexan bei 25 °C zusammengefasst.

**Tabelle 7.** Übersicht der Ausbeute an [EMIM][BF<sub>4</sub>] im Feststoff nach Modifizieren von SBA-15 in n-Hexan bei 25 °C und verschiedenen Massenanteilen der Edukte.

Massenanteil an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] im Ansatz (%)	Massenanteil an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] in der Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
16,7	15,0 ± 0,5	90 ± 3
23,1	20,5 ± 0,5	89 ± 3
28,6	24,3 ± 0,5	85 ± 3

Im untersuchten Bereich liegt die Ausbeute des Verfahrens bezogen auf den Gehalt an IL unabhängig vom Eduktverhältnis bei über 80 %. Dabei nimmt die Ausbeute mit zunehmen-

dem Anteil an IL im Ansatz geringfügig ab. Dennoch ist festzustellen, dass durch das Eduktverhältnis der Anteil an ionischer Flüssigkeit im Material nach dem Modifizierungsprozess gezielt eingestellt werden kann. Die hohe Ausbeute hat ebenso eine ökonomische Bedeutung, da der Einsatz an IL somit optimiert werden kann.

#### *Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] vom Lösungsmittel*

Beim Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] wurde auch der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die eingelagerte Menge an ionischer Flüssigkeit untersucht. Dabei wurden sowohl polare als auch unpolare organische Lösungsmittel verwendet. Um einen hohen Anteil an IL in SBA-15 zu erzielen, müssen die Ionen in die Poren der mesoporösen Matrix gelangen und dort verbleiben. Somit darf die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit im Lösungsmittel nicht zu hoch sein, da ansonsten die Ionen wieder aus den Poren ausgewaschen werden. In Tabelle 8 sind die Ergebnisse der Lösungsmittelversuche dargestellt. Der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die im Material eingelagerte Menge an IL ist deutlich erkennbar. In polaren Lösungsmitteln liegen die Ausbeuten unter 35 %, da dort die Löslichkeit von [EMIM][BF<sub>4</sub>] hoch ist. Der deutliche Unterschied zwischen den in 1-Propanol und Aceton erzielten Anteilen ist darauf zurückzuführen, dass 1-Propanol – wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben ist – mit den Silanolgruppen des SBA-15 zu Propoxysilaneinheiten reagiert. Diese werden thermisch im selben Bereich zersetzt wie die ionische Flüssigkeit, was beim Abschätzen des Massenanteils mittels STA nicht unterschieden werden kann. Daher wird bei 1-Propanol der mittels STA ermittelte Anteil an IL überschätzt. In unpolaren Lösungsmitteln, mit denen [EMIM][BF<sub>4</sub>] eine Emulsion bildet, liegt die Ausbeute der Modifizierungsreaktion bei über 50 %. Der höchste Wert wird in n-Hexan erreicht, das unpolarer als Toluol ist. Somit wurde n-Hexan als das effektivste Lösungsmittel für das Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] gewählt.

**Tabelle 8.** Anteil und Ausbeute an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Probe in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel nach Modifizieren von SBA-15 bei Zimmertemperatur und festem Eduktverhältnis (SBA-15 : [EMIM][BF<sub>4</sub>] = 1 : 5).

verwendetes Lösungsmittel	Massenanteil an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] in der Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
1-Propanol	5,5 ± 0,5	33 ± 0
Aceton	1,7 ± 0,5	10 ± 0
Toluol	9,3 ± 0,5	56 ± 0
n-Hexan	15,0 ± 0,5	90 ± 3

Aufgrund des hohen Bedarfs an modifiziertem SBA-15 Pulver für die daraus herzustellenden ERF, musste der Modifizierungsprozess auf die fünffache Ansatzgröße übertragen werden. Bezogen auf die im Material eingelagerte Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] ergibt sich hierdurch keine signifikante Änderung. So bleibt die Ausbeute im modifizierten Material unabhängig von der Ansatzgröße über 80 %.

Auch die Verteilung der Ionen in der SBA-15 Matrix wird durch Erhöhen der Ansatzgröße nicht signifikant verändert. So sinken die spezifischen Oberflächen der Proben nach Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] um durchschnittlich 40 % bzw. die Gesamtporenvolumina um 35 %, wenn der Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] im Material 15 % (g/g) beträgt und SBA-15 verwendet wird, das aus dem verdoppelten Ansatz stammt. Diese Werte werden im Durchschnitt auch bei normalen Ansatzgrößen erhalten. Bei der in diesem Kapitel beispielhaft gezeigten Probe (Tabelle 5) nehmen  $S_{BET}$  und  $V_{total}$  durch das Modifizierungsverfahren um jeweils 32 % ab. In beiden Proben existieren Poren, die durch die ionische Flüssigkeit verschlossen sind und damit zu einem niedrigeren Gesamtporenvolumen und einer geringeren spezifischen Oberfläche führen (vgl. Abbildung 22f). Allerdings sind die Porendurchmesser der SBA-15 Matrix abhängig von der gewählten Ansatzgröße, wie in Kapitel 4.1 gezeigt ist. Im SBA-15 aus dem doppelten Ansatz ( $d_{BJH(des)} = 6,6$  nm) haben die Ionen daher in den Poren mehr Raum zur Verfügung, was deren Beweglichkeit beim Anlegen eines elektrischen Feldes entscheidend beeinflussen kann.

Die Ansatzgröße wirkt sich also nicht signifikant auf den Gehalt und die Verteilung des [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Probe aus.



#### 4.2.4 Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]

Neben [EMIM][BF<sub>4</sub>] wurde als zweite ionische Flüssigkeit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] zum Modifizieren von SBA-15 verwendet. Dabei wurden die bei der Reaktion mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] ermittelten Versuchsparameter (vgl. Kapitel 4.2.3) beibehalten und nur die Abhängigkeit der eingelagerten Menge an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] im Material vom verwendeten Lösungsmittel untersucht. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tabelle 9 dargestellt.

**Tabelle 9.** Anteil und Ausbeute an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in der Probe in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel nach Modifizieren von SBA-15 bei Zimmertemperatur und festem Eduktverhältnis (SBA-15 : [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] = 1 : 5).

verwendetes Lösungsmittel	Massenanteil an [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] in der Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
1-Propanol	5,8 ± 0,5	35 ± 0
Aceton	3,9 ± 0,5	23 ± 0
Toluol	14,4 ± 0,5	86 ± 3
n-Hexan	17,0 ± 0,5	102 ± 3

Analog zur Reaktion mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] werden bei Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] die höchsten Ausbeuten im Bezug auf den Anteil an IL im Material mit unpolaren Lösungsmitteln erzielt, die eine Emulsion mit der hydrophilen ionischen Flüssigkeit bilden. Der höchste Anteil an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] im Material wird erneut mit n-Hexan erreicht, wobei die Ausbeute mit 100 % noch besser als bei der Reaktion mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] ist. In Toluol liegt die Ausbeute ebenfalls über 80 %. Bei Einsatz der polaren Lösungsmittel 1-Propanol und Aceton ist der in der Silica-Matrix eingelagerte Anteil an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] deutlich geringer. Dies liegt an der guten Löslichkeit der Ionen im Lösungsmittel, die ein Entfernen der Ionen aus den Poren der Matrix bewirkt und deren dortiges Einlagern verhindert. Somit kommen polare Lösungsmittel aus Effizienzgründen für die Reaktion nicht in Frage.

Als Lösungsmittel für die Synthese der mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Materialien wurde Toluol gewählt, da die Ausbeute von 86 % mit dem bei der Modifizierung von SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] in n-Hexan erzielt Wert von 90 % vergleichbar ist (vgl. Tabelle 8, Kapitel 4.2.3). Um den Gehalt an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] im Material gezielt einstellen zu können, wurde das Verhältnis SBA-15 : [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] variiert und der jeweilige Anteil an ionischer Flüssigkeit im Material nach dem Modifizierungsverfahren ermittelt. In Tabelle 10 sind die Resultate der Versuchsreihe zusammengefasst.

**Tabelle 10.** Anteil und Ausbeute an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in der Probe nach Modifizieren von SBA-15 in Toluol bei Zimmertemperatur und verschiedenen Massenanteilen der Edukte.

Massenanteil an [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] im Ansatz (%)	Massenanteil an [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] in Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
16,7	14,4 ± 0,5	86 ± 3
23,1	19,2 ± 0,5	83 ± 2
28,6	25,6 ± 0,5	90 ± 3

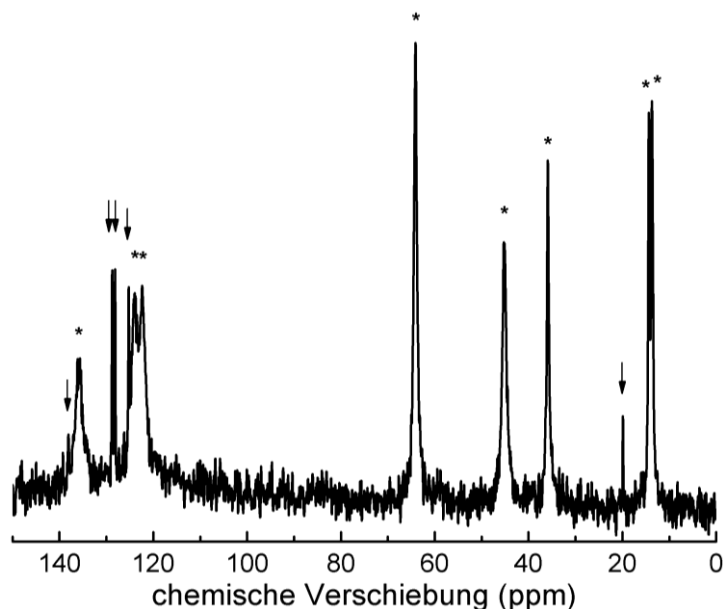
Erneut ergeben sich durch das Verfahren mit über 80 % hohe Ausbeuten an IL im Material, was einen effizienten Einsatz von [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] ermöglicht. Der gewünschte Anteil an ionischer Flüssigkeit kann gezielt durch das entsprechende Verhältnis im Ansatz eingestellt werden. Die mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Proben weisen bei Temperaturen von 150 °C eine deutliche Massenverluststufe in ihrer TG-Kurve auf, da sich [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] bereits bei diesen Temperaturen thermisch zersetzt. Deshalb muss der zum Bestimmen der Menge an enthaltener IL gewählte Bereich statt wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben von 300–700 °C auf 150–700 °C ausgeweitet werden.

Anhand von REM-Aufnahmen wurde untersucht, inwiefern das Modifizieren mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] die Partikelgestalt beeinflusst. Die Partikel besitzen sphärische Form und sind überwiegend zu größeren Aggregaten zusammengewachsen. Die Durchmesser der Partikel sind nicht einheitlich, sondern liegen im Bereich 1–8 µm. Der Vergleich mit den calcinierten SBA-15 Partikeln (Kapitel 4.1) ergibt, dass sich die Größe und die Form der Partikel durch das Modifizierungsverfahren mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] nicht ändern.

Die durch Stickstoffsorptionsmessungen ermittelte spezifische Oberfläche der modifizierten Probe mit einem Anteil an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] von 14,4 % (g/g) liegt bei ca. 500 m<sup>2</sup>/g und somit ungefähr 35 % niedriger als im Ausgangsmaterial. Das Gesamtporenvolumen nach dem Modifizieren ist ebenfalls um ca. 35 % geringer, sollte nach theoretischen Berechnungen im Vergleich zum calcinierten SBA-15 jedoch nur um 27 % abnehmen. Somit muss ein Teil des Porenvolumens durch die ionische Flüssigkeit verschlossen und für das Detektionsgas nicht erreichbar sein. Die Stickstoffsorptionsisothermen weisen jedoch eine Hystereseschleife auf, was die Existenz von Mesoporen im Material bestätigt. Bezogen auf die Verteilung der ionischen Flüssigkeit in der SBA-15 Matrix ist die Situation demnach für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und [EMIM][BF<sub>4</sub>] ähnlich.

Die IR-Spektren der mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Materialien weisen neben den von der Silica-Matrix erzeugten Schwingungsbanden eine Reihe zusätzlicher Banden auf, die der ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden können (Daten nicht gezeigt). Beispielsweise

erfolgen bei  $1167\text{ cm}^{-1}$  bzw. bei  $924\text{ cm}^{-1}$  die symmetrische und asymmetrische Valenzschwingung der im  $[\text{EtSO}_4]^-$ -Ion enthaltenen  $\text{SO}_2$ -Gruppe [Hes2005b]. Es liegen also Kationen und Anionen der IL im SBA-15 vor.

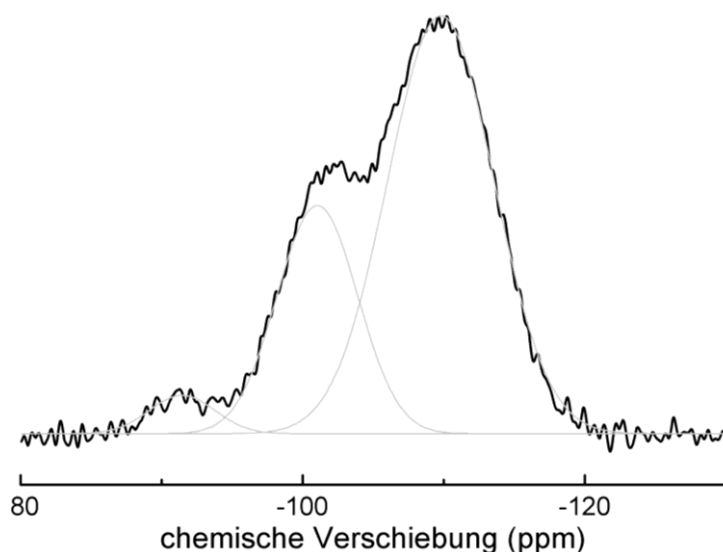


**Abbildung 28.**  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum einer in Toluol mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion – Mit „\*“ markierte Banden stammen von der ionischen Flüssigkeit; Pfeile kennzeichnen die Banden des Lösungsmittels.

Dies kann auch anhand von NMR-Spektren nachgewiesen werden. In Abbildung 28 ist das  $^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektrum einer modifizierten SBA-15 Probe mit einem Massenanteil an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  von 14,9 % dargestellt. Es treten acht Resonanzsignale auf, die den Kohlenstoffatomen der ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden können. Die Signale der drei Kohlenstoffatome des Imidazoliumrings weisen eine chemische Verschiebung von 135,6 ppm, 124,0 ppm und 122,4 ppm auf [Mai2006]. Das Resonanzsignal bei 64,1 ppm wird durch das Kohlenstoffatom des  $[\text{EtSO}_4]^-$ -Ions hervorgerufen, welches direkt an ein Sauerstoffatom gebunden ist. Die Signale der Kohlenstoffatome der beiden Ethylgruppen liegen bei 14,4 ppm und 13,7 ppm und überlagern sich gegenseitig [Mai2006]. Die Anwesenheit von Toluol in der Probe ist ebenfalls mithilfe des Spektrums nachweisbar (mit Pfeilen versehene Signale im Spektrum).

Anhand von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren ist ersichtlich, wie sich die Modifizierungsreaktion auf den Kondensationsgrad der SBA-15 Matrix auswirkt. In Abbildung 29 ist das Spektrum einer mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion gezeigt. Im Gegensatz zu den mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  modifizierten Proben existiert bei den mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  modifizierten Probe ein  $\text{Q}^2$ -Signal im NMR-Spektrum. Es liegen demnach

auch nach dem Modifizierungsverfahren Siliciumatome mit zwei benachbarten Hydroxylgruppen in der mesoporösen Matrix vor. Das Verhältnis  $Q^2 : Q^3 : Q^4$  beträgt für die dargestellte Probe 1 : 8 : 21 und unterscheidet sich somit nur geringfügig vom für calciniertes SBA-15 bestehenden Verhältnis, das 1 : 9 : 22 beträgt (vgl. Kapitel 4.1). Im Vergleich zu den mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifizierten Proben, bei denen gar kein  $Q^2$ -Signal im Spektrum erscheint (vgl. Kapitel 4.2.3), ist dieser Unterschied jedoch vernachlässigbar. Der Kondensationsgrad der Silica-Matrix verändert sich bei Modifizieren mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] folglich aufgrund des [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions, das über Wasserstoffbrückenbindungen an die Silanolgruppen der SBA-15 Matrix bindet [Zho2004] (siehe Kapitel 4.4.2) und dadurch offensichtlich deren Reaktionsvermögen beeinflusst. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 erwähnt, wird [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei Veresterungsreaktionen als Katalysator eingesetzt [Den2002] und bewirkt bei der Kondensationsreaktion der Silanolgruppen des SBA-15 denselben Effekt.



**Abbildung 29.** <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Spektrum einer mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion bei einer Rotationsfrequenz von 6900 Hz. – Resonanzsignale der  $Q^n$ -Einheiten mit Gaußkurven (graue Linien) dargestellt.

Werden größere Mengen an mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifiziertem SBA-15 hergestellt, bleibt der Gehalt an IL und deren Verteilung in der porösen Matrix im Vergleich zum kleineren Ansatz unverändert. Dabei wurden verschiedene Chargen an SBA-15, die nach der normalen Ansatzgröße (5 g) hergestellt wurden und damit identische Porendurchmesser aufweisen, vereinigt und mit ionischer Flüssigkeit modifiziert. Daher kann das Syntheseverfahren auch für größere Ansatzmengen als reproduzierbar eingestuft werden.

#### 4.2.5 Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BTI]

Als dritte ionische Flüssigkeit wurde [EMIM][BTI] zum Modifizieren von SBA-15 eingesetzt. Analog zu den Versuchen mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] wurde lediglich die Abhängigkeit der im Material eingeschlossenen Menge an IL vom verwendeten Lösungsmittel untersucht. In Tabelle 11 ist der Gehalt an hydrophobem [EMIM][BTI] in der SBA-15 Probe im jeweils verwendeten Lösungsmittel dargestellt.

**Tabelle 11.** Anteil und Ausbeute an [EMIM][BTI] in der Probe in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel nach Modifizieren von SBA-15 bei Zimmertemperatur und festem Eduktverhältnis (SBA-15 : [EMIM][BTI] = 1 : 5).

verwendetes Lösungsmittel	Massenanteil an [EMIM][BTI] in der Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
1-Propanol	0,4 ± 0,5	2 ± 0
Aceton	1,2 ± 0,5	7 ± 0
Toluol	16,0 ± 0,5	96 ± 3
n-Hexan	15,6 ± 0,5	93 ± 3

Analog zu den Versuchen mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] zeigt sich beim Modifizieren von SBA-15 mit [EMIM][BTI] eine deutliche Abhängigkeit der eingeschlossenen Menge an ionischer Flüssigkeit vom verwendeten Lösungsmittel. So liegt die Ausbeute bezogen auf die IL im Material bei unter zehn Prozent, wenn die Reaktion in den polaren Lösungsmitteln 1-Propanol und Aceton erfolgt. Dort ist [EMIM][BTI] vollständig löslich [Bon1996] und wird somit vom Lösungsmittel aus den Poren der Silica-Matrix entfernt. Im Gegensatz dazu werden bei Einsatz der unpolaren Lösungsmittel Toluol und n-Hexan, in welchen die ionische Flüssigkeit nicht löslich ist [Bon1996], beinahe optimale Ausbeuten im Bezug auf den Gehalt an [EMIM][BTI] im Feststoff erhalten. Zum Modifizieren der SBA-15 Partikel mit [EMIM][BTI] wurde n-Hexan als Lösungsmittel verwendet. Um die im Material enthaltene Menge an [EMIM][BTI] in Abhängigkeit vom Eduktverhältnis zu bestimmen, wurden mehrere Ansätze durchgeführt. Tabelle 12 gibt einen Überblick über die erhaltenen Ergebnisse. Für die gewählten Eduktverhältnisse betragen die Ausbeuten an im Material enthaltener ionischer Flüssigkeit jeweils über 90 %. Somit ist der Modifizierungsprozess von SBA-15 mit [EMIM][BTI] als besonders effizient einzustufen.

Das Modifizieren des SBA-15 mit [EMIM][BTI] wirkt sich nicht auf die äußere Gestalt der sphärischen SBA-15 Partikel sowie deren Partikelgröße aus. Das Silica-Material besteht aus überwiegend aggregierten sphärischen SiO<sub>2</sub>-Partikeln mit Durchmessern im Bereich 2–10 µm, was aus REM-Aufnahmen hervorgeht.

**Tabelle 12.** Anteil und Ausbeute an [EMIM][BTI] im Feststoff nach Modifizieren von SBA-15 in n-Hexan bei 25 °C und verschiedenen Massenanteilen der Edukte.

Massenanteil an [EMIM][BTI] im Ansatz (%)	Massenanteil an [EMIM][BTI] in der Probe nach Extraktion (%)	Ausbeute (%)
16,7	15,6 ± 0,5	93 ± 3
23,1	20,8 ± 0,5	90 ± 3
28,6	28,0 ± 0,5	98 ± 3

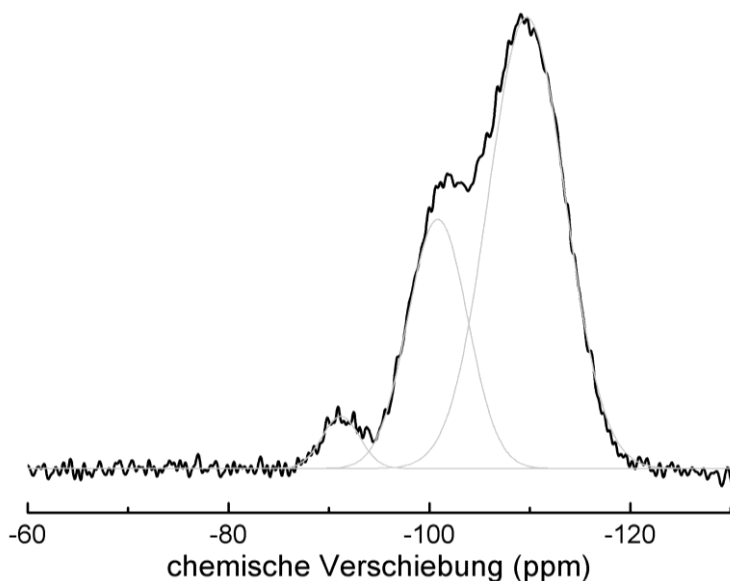
Hinsichtlich der Porosität besitzen die modifizierten Proben mit einem Anteil an [EMIM][BTI] von 15,6 % (g/g) spezifische Oberflächen von ca. 500 m<sup>2</sup>/g, was eine Abnahme um ca. 35 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial bedeutet. Die Gesamtporenvolumina der Proben weisen nach dem Modifizieren eine Abnahme um ungefähr 30 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial auf. Theoretisch sollte sich das Gesamtporenvolumen um lediglich 25 % verringern, weshalb auch beim Einlagern von [EMIM][BTI] in das SBA-15 teilweiser Porenverschluss auftritt. Da die Stickstoffsorptionsisothermen jedoch eine Hystereseschleife aufweisen, bleibt der Großteil der Mesoporen von außen immer noch zugänglich. Bezogen auf das Gesamtporenvolumen ähnelt die Situation der des Systems mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Im Hinblick auf die spezifische Oberfläche bleibt festzuhalten, dass im Falle des [EMIM][BTI] eine deutlich geringere Stoffmenge (0,4 mmol) die gleiche Abnahme der spezifischen Oberfläche hervorruft, als eine größere Menge (0,6 mmol) an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]. Zwar besitzt das [BTI]<sup>-</sup>-Ion eine größere Querschnittsfläche als das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion, dennoch müssten sich die eingenommenen spezifischen Oberflächen aufgrund der unterschiedlichen Stoffmengen voneinander unterscheiden. Da dies nicht der Fall ist, muss daraus eine unterschiedliche Verteilung der Ionen in der porösen Matrix abgeleitet werden.

Die Anwesenheit des Kations und des Anions von [EMIM][BTI] kann anhand signifikanter Schwingungsbanden im IR-Spektrum der modifizierten Proben nachgewiesen werden (Daten nicht gezeigt). So treten im Wellenzahlenbereich 1500–1600 cm<sup>-1</sup> Schwingungsbanden der C=C-Doppelbindung des Kations auf, während die SO<sub>2</sub>-Einheiten und die CF<sub>3</sub>-Einheiten des Anions bei 1350 cm<sup>-1</sup>, 1200 cm<sup>-1</sup> und 740 cm<sup>-1</sup> zu Valenz- und Deformationsschwingungen angeregt werden [Hes2005b].

Neben IR-Spektren können zusätzlich <sup>13</sup>C-VACP/MAS-NMR-Spektren zum Nachweis der ionischen Flüssigkeit in der porösen SiO<sub>2</sub>-Matrix herangezogen werden. Die im Imidazoliumring des Kations vorliegenden Kohlenstoffatome führen bei chemischen Verschiebungen von 135,5 ppm bzw. 124,0 ppm und 122,2 ppm zu Resonanzsignalen [Dub2006]. Die Kohlenstoffatome der beiden Alkylgruppen am Imidazoliumring zeigen bei

45,4 ppm, 35,7 ppm und 13,9 ppm Resonanzsignale. Das Signal der beiden im  $[\text{BTI}]^-$ -Ion vorliegenden Kohlenstoffatome bei 121 ppm überlagert mit dem Signal des Kohlenstoffatoms aus dem Imidazoliumring bei 122,3 ppm.

Der Effekt des Modifizierungsverfahrens auf den Kondensationsgrad der  $\text{SiO}_2$ -Matrix wurde auch für die Reaktion mit  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  anhand von  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren untersucht (vgl. Abbildung 30).



**Abbildung 30.**  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum einer mit  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  modifizierten SBA-15 Probe nach der Soxhlet-Extraktion bei einer Rotationsfrequenz von 6900 Hz. – Resonanzsignale der  $Q^n$ -Einheiten mit Gaußkurven (graue Linien) dargestellt.

Nach Modifizieren mit  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  weist die Probe neben den deutlich erkennbaren  $Q^3$ - (bei  $-100,9$  ppm) und  $Q^4$ -Signalen ( $-109,6$  ppm) auch ein  $Q^2$ -Signal bei  $-91,2$  ppm auf. Bezogen auf das calcinierte Ausgangsmaterial ändert sich der Kondensationsgrad der porösen  $\text{SiO}_2$ -Matrix daher nicht. Dies stellt eine Analogie zur Modifizierungsreaktion mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  dar. Das mittels dreier Gaußkurven ermittelte Verhältnis  $Q^2 : Q^3 : Q^4$  beträgt für die mit  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  modifizierte Probe  $1 : 9 : 19$  und unterscheidet sich daher nur geringfügig von dem der calcinierten SBA-15 Probe.

Das Erhöhen der Ansatzgröße beim Modifizieren von SBA-15 mit  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  hat keine Auswirkung auf die Verteilung der ionischen Flüssigkeit im Material sowie auf den Gehalt an IL. In diesem Fall wurden – analog zur Vorgehensweise beim Herstellen größerer Mengen an mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  modifiziertem SBA-15 – verschiedene Chargen des SBA-15 vereinigt, die alle nach der normalen Ansatzgröße (5 g) hergestellt wurden und sich daher nicht in ihren

Porendurchmessern unterschieden. Bei einem Massenanteil von 15,6 % an [EMIM][BTI] in der Probe sinkt die spezifische Oberfläche nach dem Prozess um ca. 35 %. Das Gesamtporenvolumen nimmt um 30 % ab wohingegen der Porendurchmesser  $d_{BJH(des)}$  konstant bleibt. Die Werte unterscheiden sich somit nicht von denen des Materials aus dem normalen Ansatz. Daher kann das gesamte Verfahren als im großen Maßstab reproduzierbar eingestuft werden.



### 4.3 Herstellen der elektrorheologischen Flüssigkeiten

Nach Betrachten des Modifizierungsprozesses der SBA-15 Matrix mit ionischer Flüssigkeit soll nun das Herstellen der elektrorheologischen Flüssigkeiten beschrieben werden. Bevor auf die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Dispersionen eingegangen wird, muss zunächst die Löslichkeit der IL im Dispergiermedium Siliconöl untersucht werden.

#### 4.3.1 Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in Siliconöl

Grundsätzlich hängt die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in anderen Substanzen vom Aufbau der IL ab [Chi2009]. Um die IL zu lösen, muss das Solvens unter anderem die attraktiven Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen überwinden. Dieser Vorgang benötigt viel Energie und läuft daher nur erschwert ab. Das Beurteilen der Löslichkeit von ionischen Flüssigkeiten verläuft anhand von experimentellen Versuchsreihen. Dabei werden IL mit dem gleichen Kation (bzw. Anion) und verschiedenen Anionen (bzw. Kationen) im jeweiligen Lösungsmittel untersucht. Daraus lässt sich der Einfluss der Ionen auf die Löslichkeitseigenschaften herleiten, jedoch immer nur in Verbindung mit dem verwendeten Gegenion [Was2003]. Bei identischem Anion ist die Löslichkeit von Dialkylimidazoliumionen in organischen Lösungsmitteln abhängig von der Länge der Alkylketten. Je länger diese sind, desto besser ist die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Sind die Alkylketten wie im [EMIM]<sup>+</sup>-Ion kurz, ist die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln gering. Aufgrund des Elektronendefizits der benachbarten C=N-Doppelbindung ist das Proton am C2-Atom des Imidazoliumrings partial positiv geladen und bildet Wasserstoffbrückenbindungen mit partial negativ geladenen Molekülen aus [Wei2008]. Unterscheiden sich die ionischen Flüssigkeiten – wie in dieser Arbeit – nicht im Kation sondern im Anion, dann bestimmt dessen Eigenschaften das Löslichkeitsverhalten der IL. Das [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion weist aufgrund des symmetrischen Aufbaus nach außen hin kein Dipolmoment auf, obwohl die B–F-Bindungen stark polarisiert sind und die negative Ladung gleichmäßig auf die Fluoratome verteilt ist [Tok2006]. Somit können die Fluoratome Wasserstoffbrückenbindungen mit der Umgebung ausbilden, weshalb [EMIM][BF<sub>4</sub>] in Wasser und Alkoholen mit einer kurzen Alkylkette vollständig löslich ist. Allerdings dominieren in reinem [EMIM][BF<sub>4</sub>] die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen und Wasserstoffbrückenbindungen bestimmen nur bedingt deren Wechselwirkungen [Mat2006]. In unpolaren organischen Lösungsmitteln ist [EMIM][BF<sub>4</sub>] unlöslich. Das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion besitzt im Gegensatz zum [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ein permanentes Dipolmoment, wobei die negative Ladung auf drei Sauerstoffatome verteilt ist. Daher ist

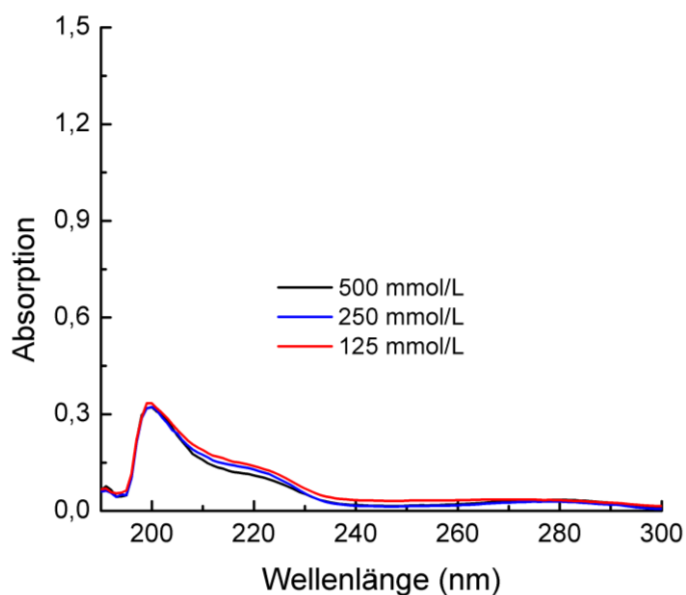
[EMIM][EtSO<sub>4</sub>] vollständig wasserlöslich und hydrophil [Fer2007]. Im Gegensatz dazu besitzt das [BTI]<sup>-</sup>-Ion zwei CF<sub>3</sub>-Einheiten, die stark hydrophob sind und keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [Bon1996]. Zudem führt die Ionengröße zu stärkeren van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Ionen und die große Anzahl an Ionenpaaren, d. h. weniger freie Ladungen, zu niedrigeren Viskositäten [Nod2001]. [EMIM][BTI] ist in organischen Lösungsmitteln mit einer mittleren und hohen relativen Permittivität vollständig löslich, beispielsweise in kurzkettigen Alkoholen, Ketonen, Tetrahydrofuran, Ethylacetat und Dichlormethan. In Diethylether, Toluol und Alkanen ist [EMIM][BTI] dagegen unlöslich [Bon1996]. Daher sollte keine der ionischen Flüssigkeiten im verwendeten Siliconöl löslich sein.

In elektrorheologischen Flüssigkeiten ist das Vorliegen von freien Ionen nachteilig, da diese zu Kurzschlüssen führen. Der dadurch zwischen den Elektroden fließende Strom macht einen praktischen Einsatz des Systems undenkbar und kann zudem die Struktur der ERF verändern bzw. zerstören.

Bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Dispergiermedium handelt es sich um ein Siliconöl der Wacker Chemie AG, das strukturell ein Polydimethylsiloxan darstellt und bei Zimmertemperatur eine dynamische Viskosität von 9,3 mPa·s besitzt. Seine relative Permittivität beträgt 2,61 bei 25 °C und 1000 Hz [Wac2001]. Optisch betrachtet bildet das Siliconöl mit den verwendeten IL eine Emulsion, was den theoretischen Überlegungen über die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten im Siliconöl entspricht. Da jedoch schon geringe Anteile an ionischer Flüssigkeit in den ERF zu Durchschlägen führen können, reicht ein optisches Beurteilen des Löslichkeitsverhaltens nicht aus. Daher wurden Emulsionen hergestellt, deren Konzentrationen vergleichbar mit den Konzentrationen an IL in den hergestellten ERF waren. Nach intensivem Durchmischen der Emulsion wurde die abdekandierete Siliconölphase auf ihren Anteil an ionischer Flüssigkeit untersucht. Dabei wurde vorrangig das Verhalten der Siliconölphasen im mit Gleichspannung erzeugten elektrischen Feld unter Scheren mit 1000 s<sup>-1</sup> betrachtet. Damit sollten die bei der elektrorheologischen Charakterisierung herrschenden Parameter simuliert und herausgefunden werden, ob und ab welchen Konzentrationen im elektrischen Feld Durchschläge auftreten. Zusätzlich wurde der elektrische Leitwert der Siliconölphase bestimmt und verschiedene spektroskopische Methoden angewendet.

*Löslichkeit von [EMIM][BF<sub>4</sub>] in Siliconöl Wacker AK10*

Die Siliconölphasen der hergestellten Emulsionen mit verschiedenen Konzentrationen von [EMIM][BF<sub>4</sub>] (125 mmol/L, 250 mmol/L und 500 mmol/L) zeigen unter Rotation im elektrischen Feld signifikante Unterschiede. In der Siliconölphase, die aus der Emulsion mit 500 mmol/L [EMIM][BF<sub>4</sub>] stammt, treten im elektrischen Feld ab 3 kV/mm reproduzierbar zahlreiche heftige Durchschläge auf. Dies spricht entgegen der theoretischen Betrachtungen für die Anwesenheit gelöster Ionen im Siliconöl. In den Siliconölphasen der Emulsionen mit einer Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] unter 250 mmol/L entstehen Durchschläge erst bei elektrischen Feldstärken von 5 kV/mm, wobei diese nicht reproduzierbar auftreten. Hier ist die Anzahl der gelösten Ionen deutlich geringer als bei der Siliconölphase aus der Emulsion mit 500 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Die Anzahl der gelösten Ionen sollte dementsprechend abhängig von der Ausgangskonzentration der Emulsionen sein.



**Abbildung 31.** UV-Spektren der Siliconölphasen aus unterschiedlich konzentrierten Emulsionen mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] (Referenz: Siliconöl).

Der elektrische Leitwert aller untersuchter Siliconölphasen bei Zimmertemperatur liegt allerdings bei 0  $\mu$ S. Demnach sind keine freien Ladungsträger aus der ionischen Flüssigkeit im Siliconöl enthalten bzw. liegt deren Anteil unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Messgeräts (0,1  $\mu$ S). Ebenso geben sowohl IR-Spektren als auch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Siliconölphasen keine Hinweise auf darin enthaltene Anteile an IL (Daten nicht gezeigt). Beide Methoden sollten jedoch Konzentrationen bis zu wenigen mmol/L nachweisen können [Skr2009]. Erst in UV/Vis-Spektren der isolierten Siliconölphasen – mithilfe von UV/Vis-Spektren sind Konzentrationen bis zu 10<sup>-5</sup> mol/L detektierbar [Skr2009] – kommen

Absorptionsbanden im UV-Bereich vor, die in Abbildung 31 dargestellt sind. Als Referenz bei den Messungen wird reines Siliconöl verwendet (vgl. Kapitel 6.3).

Laut Marszałł et al. zeigt reines [EMIM][BF<sub>4</sub>] im UV-Bereich zwei Absorptionsbanden bei 212 nm und 207 nm, wobei die erste Bande intensiver ist [Mar2006]. Eine wässrige Lösung von [EMIM][BF<sub>4</sub>] mit einer Konzentration von 1 mmol/L hat im UV-Spektrum bei 211 nm ein Absorptionsmaximum (Daten nicht gezeigt). In Siliconöl Wacker AK10 liegt das intensivste Absorptionssignal bei Wellenlängen um 200 nm (siehe Abbildung 31). Daneben tritt im Bereich 210–230 nm eine erhöhte Absorption der Strahlung auf, ohne dass ein Maximum vorliegt. Bei 280 nm erscheint zudem eine zweite, schwach intensive Absorptionsbande. Die Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Emulsion hat nach den UV-Spektren im gewählten Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften der Siliconölphase. Sollten die Absorptionsbanden durch die ionische Flüssigkeit hervorgerufen werden, was aufgrund der deutlich abweichenden Bandenlagen eher unwahrscheinlich ist, ist deren Konzentration in der Siliconölphase nahezu identisch und somit die maximal in Siliconöl lösliche Menge an [EMIM][BF<sub>4</sub>] bereits bei einer Konzentration von 125 mmol/L erreicht. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den Experimenten im elektrischen Feld, die eine Abhängigkeit der im Siliconöl gelösten Ionen von der Ausgangskonzentration der Emulsionen zeigen.

Es ist davon auszugehen, dass die UV-Spektren der Siliconölphasen die Konzentrationen der enthaltenen Ionen nicht korrekt wiedergeben. Vermutlich liegen diese unterhalb der Nachweisgrenze der Methode und die beobachtbaren Absorptionsbanden werden durch andere Faktoren hervorgerufen.

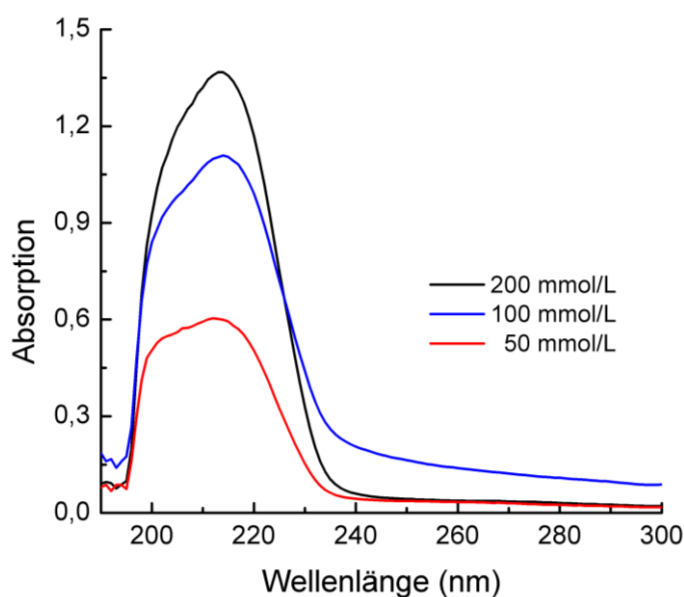
#### *Löslichkeit von [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in Siliconöl Wacker AK10*

Zum Untersuchen der Löslichkeit von [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in Siliconöl Wacker AK10 wurden Emulsionen mit Konzentrationen von 200 mmol/L, 100 mmol/L und 50 mmol/L an IL hergestellt.

Im elektrischen Feld treten bei der Siliconölphase aus der Emulsion mit 200 mmol/L an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] unter Rotation bei 3 kV/mm reproduzierbar heftige Durchschläge auf, weshalb die Versuche dort abgebrochen werden müssen. Bei der Siliconölphase aus der Emulsion mit 100 mmol/L [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] sind nur einmalig und erst bei 5 kV/mm Durchschläge zu beobachten. Ansonsten führen die Versuche für diese Probe im gesamten Feldstärkenbereich zu keinem negativen Befund. Keine Durchschläge sind bei der Siliconölphase aus der am niedrigsten konzentrierten Emulsion zu beobachten. Die Ursache

für die Durchschläge im elektrischen Feld sind somit im Siliconöl gelöste Ionen des [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], deren Konzentration mit zunehmender Menge an IL in der Emulsion ansteigt.

In Analogie zu den Versuchen mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] können jedoch auch für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mittels elektrischer Leitwertmessung, IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie keine Anteile an IL in den Siliconölphasen der untersuchten Emulsionen nachgewiesen werden. Dies gelingt erst mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie, die die niedrigste Nachweisgrenze der angewendeten Verfahren besitzt [Skr2009]. Eine wässrige Lösung mit einer Konzentration von 1 mmol/L an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] weist bei einer Wellenlänge von 211 nm ein Absorptionsmaximum auf (Daten nicht gezeigt). In Siliconöl Wacker AK10 liegt das Absorptionsmaximum für alle untersuchten Proben bei 213 nm, wobei sich die Signalintensitäten – wie in Abbildung 32 erkennbar ist – deutlich unterscheiden. Je größer die Konzentration der IL in der Emulsion ist, desto stärker ist auch das Absorptionsverhalten bei 213 nm. Daraus folgt, dass die Konzentration an in der Siliconölphase gelöstem [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Emulsion ansteigt. Somit bestätigen die UV-Spektren der Siliconölphasen die unter Rotation im elektrischen Feld gemachten Beobachtungen. Dabei bleibt festzuhalten, dass erst ab einer Konzentration von 200 mmol/L in der Emulsion die im Siliconöl gelösten Ionen Durchschläge im elektrischen Feld hervorrufen. Unterhalb dieser Konzentration führen die gelösten Ionen zu keinen Durchschlägen.



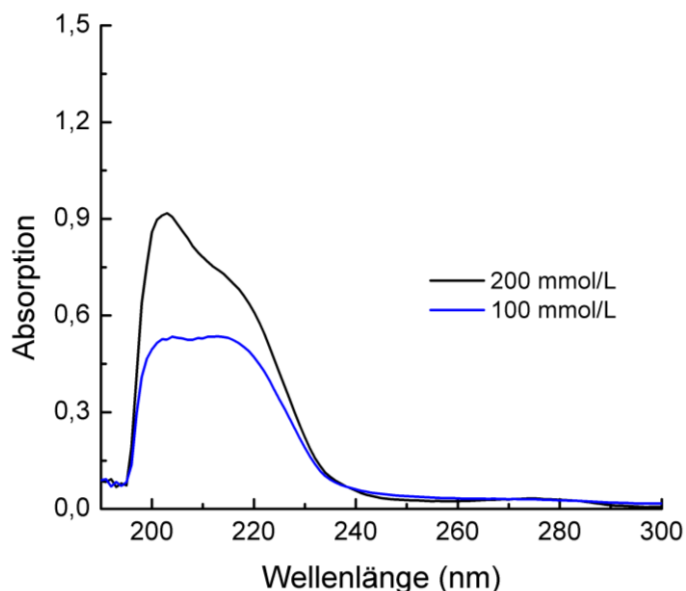
**Abbildung 32.** UV-Spektren der Siliconölphasen aus unterschiedlich konzentrierten Emulsionen mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] (Referenz: Siliconöl).

*Löslichkeit von [EMIM][BTI] in Siliconöl Wacker AK10*

Die Löslichkeit von [EMIM][BTI] in Siliconöl Wacker AK10 wird anhand von zwei Emulsionen mit verschiedenen Konzentrationen an ionischer Flüssigkeit (200 mmol/L und 100 mmol/L) beschrieben.

Im elektrischen Feld zeigt keine der beiden aus den Emulsionen gewonnenen Siliconölphasen ein auffälliges Verhalten, d. h. im untersuchten Feldstärkenbereich treten keine Durchschläge auf. Die Konzentration der im Siliconöl gelösten Anteile an freien Ionen ist daher entweder zu gering, um im elektrischen Feld nachweisbar zu sein, oder die ionische Flüssigkeit ist in Siliconöl komplett unlöslich.

Wie bereits für die Löslichkeit von [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] beschrieben, lassen sich über das Löslichkeitsverhalten von [EMIM][BTI] in Siliconöl Wacker AK10 nur anhand von UV/Vis-Spektren genaue Aussagen treffen. Alle anderen angewendeten spektroskopischen Methoden und die Leitwertmessungen sind nicht empfindlich genug, um die ionische Flüssigkeit in der Siliconölphase nachweisen zu können. In Abbildung 33 sind die UV-Spektren der aus den Emulsionen mit [EMIM][BTI] isolierten Siliconölphasen dargestellt.



**Abbildung 33.** UV-Spektren der Siliconölphasen aus unterschiedlich konzentrierten Emulsionen mit [EMIM][BTI] (Referenz: Siliconöl).

Eine Lösung von [EMIM][BTI] in Ethanol mit einer Konzentration von 0,4 mmol/L besitzt bei 213 nm ein Absorptionsmaximum (Daten nicht gezeigt), wohingegen in Siliconöl Wacker AK10 das beobachtete Absorptionsmaximum bei 203 nm liegt. Die beiden aus den unterschiedlich konzentrierten Emulsionen isolierten Siliconölphasen zeigen verschiedene

Absorptionsintensitäten. Je größer die Konzentration an [EMIM][BTI] in der Emulsion ist, desto intensiver ist die Absorption der UV-Strahlung bei 203 nm durch die Siliconölphase. Aufgrund der vom Vergleichsspektrum abweichenden Bandenlage ist allerdings zu hinterfragen, ob das Absorptionsmaximum von der ionischen Flüssigkeit hervorgerufen wird. Sollte dies zutreffen, ist die Konzentration der im Siliconöl gelösten Ionen von der Ausgangskonzentration der Emulsion abhängig. Da im elektrischen Feld jedoch keine Durchschläge beobachtet werden, hat die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit im Siliconöl bei den gewählten Konzentrationen keinen negativen Einfluss auf das Verhalten im elektrischen Feld.

Grundsätzlich lösen sich die untersuchten IL entgegen der Theorie in Siliconöl Wacker AK10, was im elektrischen Feld unter Scheren der Siliconölphasen mit  $1000 \text{ s}^{-1}$  anhand von Durchschlägen gezeigt werden kann. Bei [EMIM][BF<sub>4</sub>]-Konzentrationen von über 250 mmol/L liegen in der Siliconölphase so viele Ionen gelöst vor, dass ab elektrischen Feldstärken von 3 kV/mm heftige Durchschläge in der Lösung auftreten. Bei Konzentrationen darunter sind nur vereinzelt Durchschläge zu beobachten. Für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] können die Siliconölphasen aus einer Emulsion mit einer Konzentration von 100 mmol/L an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] bzw. 200 mmol/L an [EMIM][BTI] ohne das Auftreten von Durchschlägen gemessen werden. Die Konzentration an gelöster ionischer Flüssigkeit liegt daher unterhalb des kritischen Bereichs für die elektrorheologischen Studien. Spektroskopisch können die gelösten Anteile an ionischer Flüssigkeit nur mit Hilfe von UV-Spektren nachgewiesen werden, wobei dies eindeutig nur für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] gelingt. Weniger empfindliche Nachweisverfahren wie IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie führen zu keinem positiven Befund.

### 4.3.2 Synthese der elektrorheologischen Flüssigkeiten

Die mit ionischer Flüssigkeit modifizierten SBA-15 Materialien wurden vor dem Herstellen der ERF für 24 Stunden bei 120 °C und 1 mbar behandelt. Dadurch sollten eventuell im Material adsorbierte Rückstände an Wasser oder Lösungsmittel, die das Verhalten der ERF beeinflussen könnten, vollständig entfernt werden.

Der mithilfe der STA bestimmte Anteil an IL in den getrockneten Feststoffproben unterscheidet sich nicht signifikant vom Anteil vor dem Trocknen (Daten nicht gezeigt). Die im Folgenden für die einzelnen ERF angegebenen Anteile an ionischer Flüssigkeit stammen aus den Analysen der getrockneten Proben. Die Menge an in der ERF enthaltener IL ist nachfolgend als Konzentration angegeben, um die Proben untereinander besser vergleichen zu

können. Allerdings bedeutet der Begriff Konzentration in diesem Fall nicht, dass die jeweilige ionische Flüssigkeit im Siliconöl gelöst und frei beweglich ist. Die Ionen sind vielmehr in die Silica-Matrix eingelagert und somit nur bedingt mobil.

Die modifizierten Feststoffproben wurden sofort nach dem eintägigen Trockenprozess im Vakuum in das Siliconöl eingewogen, um eine Aufnahme von Luftfeuchtigkeit aus der Umgebung zu vermeiden. Es wurden ERF mit unterschiedlichem Feststoffgehalt und unterschiedlicher Konzentration an ionischer Flüssigkeit hergestellt. Zum Herstellen der Vergleichsproben wurde einerseits calciniertes SBA-15 Pulver getrocknet und anschließend in Siliconöl eingewogen. Andererseits wurde reines SBA-15 dem Modifizierungsverfahren unterzogen, ohne dabei ionische Flüssigkeit zu verwenden und daraus eine Dispersion hergestellt. Ziel war es, eine einigermaßen fließfähige Dispersion zu erzeugen, d. h. die Viskosität der Dispersion sollte bei Zimmertemperatur ausreichend gering sein. Aufgrund des nicht immer vorhersehbaren Dispergierverhaltens des Feststoffs im Siliconöl, gestaltete sich das Herstellen exakt berechneter Zusammensetzungen als schwierig. Daher sind die Feststoffgehalte und Konzentrationen an IL der synthetisierten Dispersionen nicht immer ganzzahlig.

Ein beim Dispergieren der SBA-15 Pulver in Siliconöl beobachtbares Phänomen ist das Bilden von Gelen. Es tritt überwiegend bei SBA-15 Proben, die nicht mit IL modifiziert sind, ab einem bestimmten Feststoffgehalt auf. So kann aus calciniertem SBA-15 in Siliconöl Wacker AK10 keine Dispersion mit einem Feststoffgehalt  $> 23 \%$  (g/g) hergestellt werden, da sich ein Gel bildet. Ursache dafür sind Wechselwirkungen zwischen den SBA-15 Partikeln und dem Siliconöl, genauer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen an der äußeren Oberflächen des SBA-15 und den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome des Siliconöls. Ab einem gewissen Feststoffgehalt bewirken sie das Ausbilden eines geordneten Netzwerks. Sind die SBA-15 Partikel jedoch mit ionischer Flüssigkeit modifiziert, kann der für nicht-modifizierte Partikel maximale Feststoffgehalt deutlich überschritten werden. Die zwischen dem SBA-15 und dem Siliconöl wirkenden attraktiven Wechselwirkungen werden offensichtlich durch die Anwesenheit der IL geschwächt, so dass ERF mit größeren Feststoffgehalten hergestellt werden können. Desweiteren zeigt sich beim Mischen von Siliconöl und SBA-15, dass das Siliconöl in die Poren der Silica-Matrix eindringt. Einerseits entstehen Luftblasen, die durch Verdrängen der in den Poren befindlichen Luft hervorgerufen werden. Andererseits nimmt der Flüssigkeitsstand in einem vollständig mit Siliconöl gefüllten Pyknometer ab, wenn SBA-15 zugegeben wird. Das SBA-15 besitzt zunächst eine geringere Dichte als Siliconöl und schwimmt daher an der



Oberfläche. Durch Eindringen des Siliconöls in die Poren nimmt die Dichte des SBA-15 zu und die Partikel sinken zum Boden des Glasgefäßes ab. Besonders für die mit ionischer Flüssigkeit modifizierten SBA-15 Materialien und die elektrorheologischen Versuche ist diese Tatsache von Bedeutung. Zum einen wirkt das Siliconöl als Dispergiermittel in den Poren und erhöht die Mobilität der dort eingelagerten Ionen der IL. Zum anderen liegen in den Feststoffpartikeln der ERF keine Lufteinschlüsse vor, die Einfluss auf das Verhalten im elektrischen Feld haben können.

## 4.4 Rheologische Eigenschaften der hergestellten Dispersionen

Es sollen zunächst die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Dispersionen ohne Anlegen eines elektrischen Feldes diskutiert werden. Normalerweise werden sogenannte Fließkurven aufgenommen, d. h. die Scherrate wird variiert und die Schubspannung ermittelt. In dieser Arbeit wurden die Proben mit einer konstanten Rate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  geschert und die Schubspannung gemessen. Diese Bedingungen sind bei einem praktischen Einsatz in Kupplungssystemen oder Stoßdämpfern gegeben. Der jeweilige Feststoffgehalt (FG) der Dispersionen wird in der Fachliteratur üblicherweise bezogen auf das Volumen angegeben. Hierfür muss die Dichte des porösen Silica-Materials bekannt sein, die jedoch nicht exakt bestimmt werden konnte. Theoretisch kann die Dichte des SBA-15 aus dem Gesamtporenvolumen, welches durch Stickstoffsorptionsmessungen ermittelbar ist, und der Dichte von kristallinem  $\text{SiO}_2$  ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ) berechnet werden. Da das  $\text{SiO}_2$  im SBA-15 jedoch nicht kristallin sondern amorph vorliegt, ist die berechnete Dichte fehlerhaft. In dieser Arbeit ist der FG daher in Massenprozent angegeben, was der exakteren Angabe entspricht.

### 4.4.1 Rheologische Eigenschaften der Dispersionen ohne ionische Flüssigkeit

Um den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf das Verhalten der ERF zu verstehen, müssen zunächst die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen ohne IL betrachtet werden. Das Bilden von Gelen ab bestimmten Feststoffanteilen aufgrund von sich zwischen den Feststoffpartikeln und den Siliconölmolekülen ausbildenden Wasserstoffbrückenbindungen wurde bereits im Kapitel 4.3.2 angesprochen. Diese Tendenz spiegelt sich in den bei  $1000 \text{ s}^{-1}$  gemessenen Schubspannungen wider, die in Tabelle 13 für unterschiedliche Feststoffanteile zusammengefasst sind.

**Tabelle 13.** Abhängigkeit der Schubspannung vom Feststoffanteil für Dispersionen ohne ionische Flüssigkeiten. – Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Temperatur  $25 \text{ °C}$ .

Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Schubspannung (Pa)
17,6	$64 \pm 2$
20,8	$67 \pm 1$
22,6	$109 \pm 3$

Innerhalb des untersuchten Bereichs ändert sich die Schubspannung zunächst nur geringfügig mit zunehmendem Feststoffgehalt. Der Anteil an dispergierten Partikeln ist zu gering, um die rheologischen Eigenschaften der Dispersion zu beeinflussen. Ein Anstieg des FG von 20,8 %

(g/g) auf 22,6 % (g/g) führt jedoch zu einer deutlichen Zunahme der Schubspannung. Durch die aufgrund der steigenden Anzahl an Feststoffpartikeln zunehmenden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen SBA-15 und dem Siliconöl erhöht sich der Widerstand gegen die Scherbewegung. Dies äußert sich im Anstieg der Schubspannung. Ein weiteres Erhöhen des Feststoffanteils in der Dispersion führt zum Ausbilden eines Gels. Hier bewirken die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln und dem Siliconöl, dass sich ein geordnetes Netzwerk aus Dispergiermittel und Feststoff bildet. In Volumenanteilen ausgedrückt, tritt die Gelbildung bei einem Feststoffgehalt über 35 % (L/L) ein. Prinzipiell wird für ERF ein möglichst hoher FG angestrebt, da somit eine höhere Schubspannung im elektrischen Feld erreicht wird [Hao2001]. In diesem Fall muss jedoch aufgrund der Gelbildung in Bezug auf den Feststoffgehalt ein Kompromiss getroffen werden. Zudem sind die Dispersionen unabhängig vom Feststoffgehalt nicht sedimentationsstabil. Nach spätestens einer Woche haben sich die Feststoffpartikel abgesetzt.

#### 4.4.2 Rheologische Eigenschaften der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen

Wie bereits in Kapitel 4.3.2 erwähnt, können aus mit ionischen Flüssigkeiten modifizierten SBA-15 Partikeln Dispersionen mit einem Feststoffgehalt über 23 % (g/g) hergestellt werden. Um die einzelnen Systeme bezüglich ihrer rheologischen Eigenschaften sinnvoll vergleichen zu können, muss der FG der Proben gleich sein. In Tabelle 14 sind die gemessenen Schubspannungen in Abhängigkeit der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g) aufgelistet.

**Tabelle 14.** Abhängigkeit der Schubspannung von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion bei einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g). – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C.

Konzentration von [EMIM][BF <sub>4</sub> ] in der Dispersion (mmol/L)	Schubspannung (Pa)
0	67 ± 1
36	124 ± 2
38	145 ± 4
83	48 ± 2
167	47 ± 2

Offensichtlich hat die Konzentration der IL großen Einfluss auf die Schubspannung der Dispersionen, wobei kein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht. Bei einer Konzentration von ca. 40 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] ist die Schubspannung im Vergleich

zur [EMIM][BF<sub>4</sub>]-freien Dispersion doppelt so groß. Dagegen liegt sie bei einer Konzentration von 83 mmol/L mit 48 Pa unter dem Wert der Dispersion ohne ionische Flüssigkeit. Für noch höhere Konzentrationen nimmt die Schubspannung nicht weiter ab. Somit steigt die Schubspannung bei zunehmender Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] zunächst bis zu einem Maximum an und fällt anschließend bis auf einen Grenzwert ab.

Auch bei anderen FG deutet sich dieser Zusammenhang zwischen Schubspannung und Konzentration an IL an, was die in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse zeigen.

**Tabelle 15.** Abhängigkeit der Schubspannung von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] und dem Feststoffgehalt der Dispersion. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C.

Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration von [EMIM][BF <sub>4</sub> ] in der Dispersion (mmol/L)	Schubspannung (Pa)
18,4	131	33 ± 1
18,4	225	19 ± 1
26,1	103	234 ± 2
26,1	210	202 ± 2

Die Dispersion mit 18,4 % (g/g) FG und 131 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] hat eine Schubspannung von 33 Pa. Dispersionen mit vergleichbarem Feststoffgehalt ohne [EMIM][BF<sub>4</sub>] besitzen Schubspannungen von 64–67 Pa (Kapitel 4.4.1, Tabelle 13). Damit liegt die Schubspannung der Dispersion, die modifizierte Silica-Partikel enthält, deutlich niedriger. Ein Ansteigen der Schubspannung mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit ist im untersuchten Bereich nicht zu beobachten. Bei 225 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion sinkt die Schubspannung auf 19 Pa. Beträgt der Feststoffgehalt 26,1 % (g/g), sind die ermittelten Schubspannungen deutlich größer. Eine Dispersion ohne IL ist bei diesen Bedingungen nicht herstellbar, da sich ein Gel ausbildet. Daher existiert auch kein Vergleichswert für die Schubspannung der Dispersionen, die mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifiziertes SBA-15 enthalten. Dennoch ist auch hier ein Abnehmen der Schubspannung mit ansteigender Konzentration an ionischer Flüssigkeit erkennbar. Sie sinkt von 234 Pa (bei 103 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion) auf 202 Pa (210 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion). Das Dispergieren der Feststoffpartikel fällt bei diesen hohen Feststoffgehalten allerdings immer schwerer, da die Konsistenz der Dispersionen schon der von Gelen gleicht.

Das Standardvolumen der in dieser Arbeit hergestellten elektrorheologischen Flüssigkeit betrug ca. 20 mL pro Ansatz. Da diese Menge nur für eine begrenzte Anzahl von Messungen

ausreicht, wurde versucht, die Ansatzgröße für die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen zu erhöhen. Dabei stellte sich heraus, dass bereits ein Verdoppeln der Ansatzgröße zu deutlichen Unterschieden der rheologischen Eigenschaften führt. So hat eine Dispersion, die durch Dispergieren von 4,5 g modifiziertem Pulver in 12,7 g Siliconöl hergestellt wird (210 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>], 26,1 % (g/g) FG), eine Schubspannung von 109 Pa. Werden von einem zweiten Pulver mit gleichem Gehalt an ionischer Flüssigkeit 7,3 g in 20,7 g Siliconöl dispergiert, beträgt die Schubspannung der Dispersion 202 Pa. Ein Grund für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Die Ansatzgröße der Dispersionen ist somit bei der Interpretation der rheologischen Ergebnisse zu berücksichtigen.

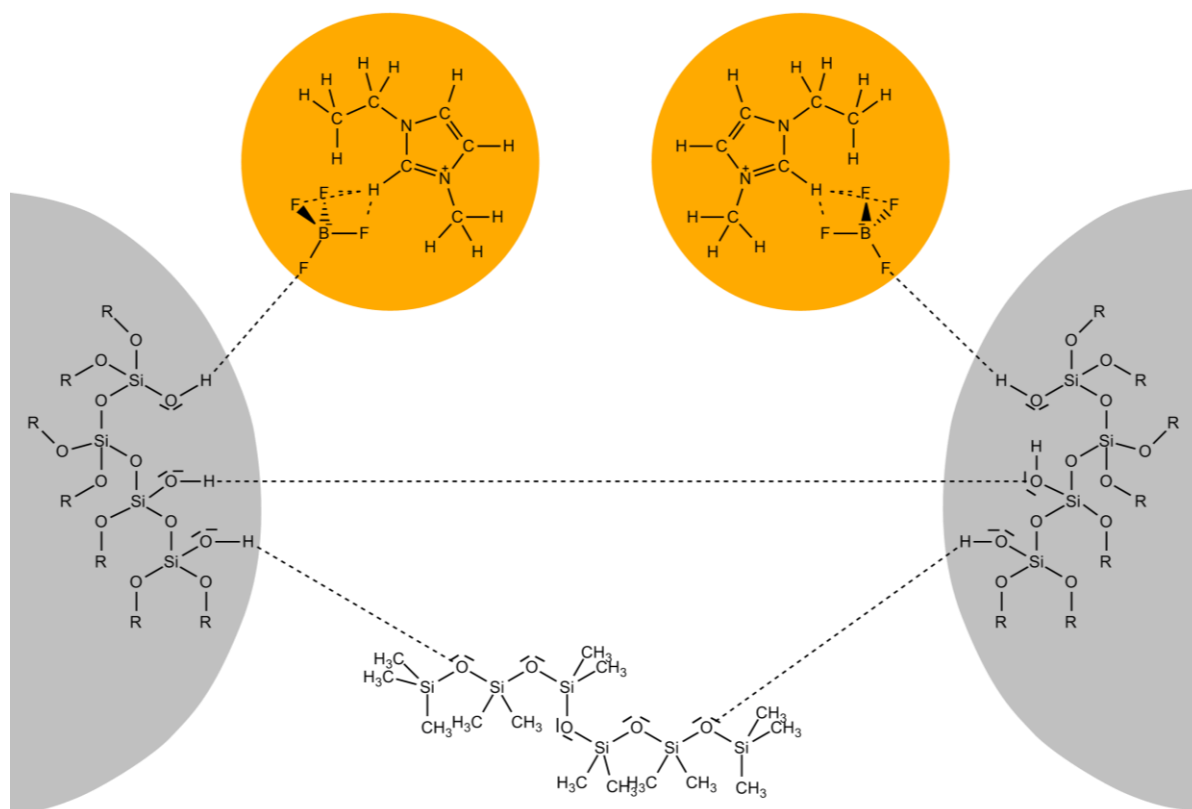
Mithilfe von Laserbeugungsversuchen an den hergestellten Systemen können Aussagen über den Effekt des Modifizierens mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] auf die volumetrische Partikelgrößenverteilung getroffen werden. In Tabelle 16 sind die aus den Laserbeugungsversuchen erhaltenen Partikeldurchmesser für ausgewählte Dispersionen dargestellt.

**Tabelle 16.** Aus den Laserbeugungsversuchen ermittelte volumetrische Partikelgrößenverteilung der Dispersionen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion. – *D10* Durchmesser von 10 % der Partikel; *D50* Durchmesser von 50 % der Partikel; *D90* Durchmesser von 90 % der Partikel.

Feststoffgehalt (% (g/g))	Konzentration von [EMIM][BF <sub>4</sub> ] in der Dispersion (mmol/L)	volumetrischer Partikeldurchmesser (µm)		
		<i>D10</i>	<i>D50</i>	<i>D90</i>
17,6	0	5,8	18,3	37,5
18,4	131	5,2	14,7	37,3
26,1	210	4,8	11,8	27,6

Zunächst ist festzustellen, dass die mittels Laserbeugung bestimmten volumetrischen Partikeldurchmesser deutlich größer sind als die anhand der REM-Aufnahmen bestimmten Durchmesser der einzelnen Partikel. Die Aggregation der SBA-15 Partikel ist jedoch auf den REM-Aufnahmen erkennbar, weshalb die mittels Laserbeugung bestimmten Durchmesser nicht überraschen. Allerdings ändern sich die Partikeldurchmesser, wenn die Partikel mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifiziert werden. Je größer die Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Dispersion ist, desto kleiner wird der mittlere Partikeldurchmesser *D50*. Auch der Durchmesser von 10 % (*D10*) bzw. 90 % (*D90*) der Partikel nimmt ab. Mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit verringert sich somit die Größe der Aggregate, was auf veränderte Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Partikeln hindeutet. Aus der Größenordnung der ermittelten Durchmesser ist zudem die fehlende Sedimentationsstabilität erklärbar. Die Durchmesser sind mit Werten über 10 µm zu groß, um kolloidal gelöst zu

bleiben. Dies stellt für den praktischen Einsatz der Dispersionen einen beträchtlichen Nachteil dar, soll aber im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter berücksichtigt werden.

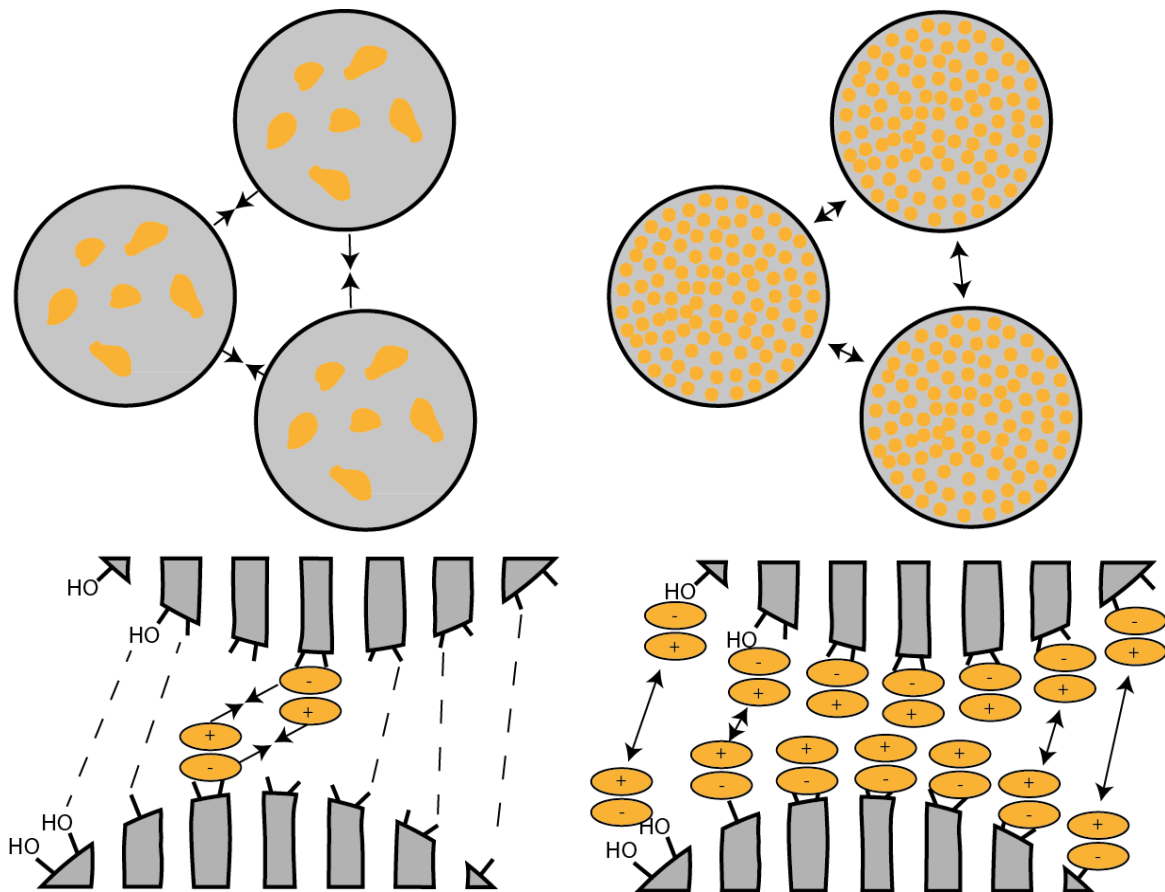


**Abbildung 34.** Schema der zwischen SBA-15 Partikeln (grau), [EMIM][BF<sub>4</sub>] (gelb) und Dispergiermitteln auf atomarer Ebene wirkenden Kräfte.

Um die Ergebnisse der rheologischen Studien und der Laserbeugungsversuche verstehen zu können, müssen die Bindungsverhältnisse auf molekularer Ebene betrachtet werden. Wie bereits erwähnt wechselwirken SBA-15 Partikel mit den Molekülen des Lösungsmittels über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen und den freien Elektronenpaaren an den Sauerstoffatomen des Polydimethylsiloxans. Bei hohen Feststoffgehalten bildet sich ein geordnetes Netzwerk an Silica-Partikeln und Lösungsmittelmolekülen aus und die Dispersion bildet ein Gel. Daneben können SBA-15 Partikel direkt über ihre Silanolgruppen miteinander wechselwirken. In beiden Fällen, die in Abbildung 34 schematisch dargestellt sind, sind nur die Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche entscheidend, da die in den Poren enthaltenen Silanolgruppen auf die Wechselwirkung mit anderen SBA-15 Partikeln keinen Einfluss haben. Im Ruhezustand sind diese Wechselwirkungen stärker als bei Scheren des Systems mit einer Rate von  $1000 \text{ s}^{-1}$ , wie bei den hier durchgeführten rheologischen Versuchen erfolgt. Wird das SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifiziert, befindet sich der Großteil der Ionen in den Poren der SiO<sub>2</sub>-Matrix (vgl. Kapitel 4.2.3). Ohne ein anliegendes elektrisches

Feld sind diese Ionen für die Wechselwirkung mit anderen modifizierten Partikeln nicht entscheidend, da sie sich im Inneren der Partikel befinden und die Summe aller Ladungen nach außen null ist. Nur der geringe Anteil der Ionen, die an die Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche angelagert sind, beeinflusst die Wechselwirkungen zwischen den SBA-15 Partikeln untereinander und mit dem Lösungsmittel entscheidend. Aus früheren Arbeiten, die sich mit der Wechselwirkung von Silanolgruppen und [EMIM][BF<sub>4</sub>] befassen, ist bekannt, dass die negativ polarisierten Fluoratome der [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ionen über Wasserstoffbrücken an die Protonen der Silanolgruppen gebunden werden [Zho2004]. Die [EMIM]<sup>+</sup>-Ionen werden einerseits durch attraktive Coulomb-Kräfte an die Anionen gebunden. Andererseits kann sich auch zwischen dem Proton, das am Imidazoliumring an das Kohlenstoffatom zwischen den Stickstoffatomen gebunden ist, und den Fluoratomen des Anions eine Wasserstoffbrücke ausbilden (vgl. Abbildung 34). Festzuhalten bleibt, dass die an die äußere Partikeloberfläche angelagerten Ionen der ionischen Flüssigkeit entscheidenden Einfluss auf die in der Dispersion bestehenden Wechselwirkungen nehmen. Ist die Konzentration an ionischer Flüssigkeit im modifizierten Material gering, sind nur vereinzelte Bereiche der äußeren Oberfläche des SBA-15 mit Ionen bedeckt (gelb dargestellte Bereiche in Abbildung 35). Partiiell mit Ionen bedeckte SBA-15 Partikel ziehen sich gegenseitig an, da sich auf unterschiedlichen Partikeln jeweils entgegengesetzt geladene Ionen annähern können. Zudem sind zwischen den Silanolgruppen der einzelnen Partikel untereinander und den Lösungsmittelmolekülen immer noch Wasserstoffbrückenbindungen möglich. Somit wird der Widerstand gegen eine äußere einwirkende Kraft größer und die Schubspannung nimmt zu. Bei höheren Konzentrationen an [EMIM][BF<sub>4</sub>] im System ist der Großteil der Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche mit ionischer Flüssigkeit bedeckt (vgl. Abbildung 35, rechts). Nach außen hin bewirkt dies ein positiv ([EMIM]<sup>+</sup>-Ionen) geladenes Feld um die Feststoffpartikel. Durch Stickstoffsorptionsmessungen kann nachgewiesen werden, dass die Mesoporen des modifizierten SBA-15 weiterhin detektiert werden können. Es handelt sich somit nicht um eine komplett geschlossene Schicht aus ionischer Flüssigkeit um die Partikel. Durch das positiv geladene Feld um die SBA-15 Partikel stoßen sich diese gegenseitig ab und wechselwirken schwächer miteinander. Zusätzlich können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen untereinander und zum Lösungsmittel ausbilden. Dadurch zeigt die Dispersion eine Abnahme der Schubspannung und nebenbei ändern sich die Partikeldurchmesser, weil sich einzelne Partikel aus den Aggregaten abspalten. Wird die Menge an ionischer Flüssigkeit im System weiter erhöht, ändert sich die Schubspannung nicht mehr. Wenn alle Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche mit ionischer Flüssigkeit bedeckt

sind, lagern sich weitere Ionen an die bereits adsorbierten Ionen an. Damit steigt die Dicke des positiv geladenen Feldes um die SBA-15 Partikel an, was auf die zwischenpartikulären Wechselwirkungen jedoch keinen entscheidenden Einfluss hat. Mit diesem Modell kann die Abhängigkeit der Dispersionsviskosität von der Konzentration des [EMIM][BF<sub>4</sub>] erklärt werden.



**Abbildung 35.** Schema der zwischen SBA-15 Partikeln (grau) und EMIM][BF<sub>4</sub>] (gelb) wirkenden Kräfte in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad der äußeren Partikeloberfläche. – **oben** zwischen drei Partikeln; **unten** vergrößerter Ausschnitt zwischen zwei Partikeln.



#### 4.4.3 Rheologische Eigenschaften der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen

Auch die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Dispersionen, die mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifiziertes SBA-15 enthalten, sollen zunächst ohne angelegtes elektrisches Feld betrachtet werden. In Tabelle 17 sind die gemessenen Schubspannungen der jeweiligen Dispersionen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und der Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] zusammengefasst.

**Tabelle 17.** Abhängigkeit der Schubspannung von der Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und dem Feststoffgehalt der Dispersion. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C.

Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration von [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] in der Dispersion (mmol/L)	Schubspannung (Pa)
17,6	0	64 ± 2
18,4	115	27 ± 2
18,4	186	25 ± 1
20,8	124	27 ± 2

Alle [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen weisen deutlich geringere Schubspannungen als das unmodifizierte System auf. Offensichtlich haben der Feststoffgehalt und die Konzentration an ionischer Flüssigkeit im gewählten Bereich keinen Einfluss auf die Schubspannung, da diese für alle modifizierten Dispersionen ca. 27 Pa ist. Übertragen auf das in Kapitel 4.4.2 eingeführte Bindungsmodell bedeutet dies, dass bereits ab Konzentrationen von 115 mmol/L die Feststoffpartikel von einem kompletten, positiv geladenen Feld aus ionischer Flüssigkeit umgeben sind. Dabei bildet das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion über mindestens ein Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zum Proton der Silanolgruppe des SBA-15 aus. Das [EMIM]<sup>+</sup>-Ion ordnet sich aufgrund der Coulomb-Kräfte um das Anion herum an, wobei auch hier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Kation und Anion der ionischen Flüssigkeit bestehen. Zwischen den Silanolgruppen verschiedener SBA-15 Partikel können sich keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Da das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion im Vergleich zum [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ein größeres Volumen besitzt, ist auch der Abstand zwischen SBA-15 und [EMIM]<sup>+</sup>-Ion größer als bei den [EMIM][BF<sub>4</sub>]-modifizierten Partikeln. Die durch die Ionen um die SBA-15 Partikel gebildeten, positiv geladenen Felder weisen also unterschiedlich große Durchmesser auf. Durch die größere räumliche Entfernung zwischen den SBA-15 Partikeln und den elektrostatischen Abstoßungskräften zwischen den sie umgebenden Feldern aus ionischer Flüssigkeit nehmen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Partikeln ab. Dies äußert sich in niedrigeren Schubspannungen der

Dispersionen, die mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-modifizierte SBA-15 Partikel enthalten. Bei einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) und einer Konzentration an ionischer Flüssigkeit von ca. 120 mmol/L beträgt die Schubspannung der Dispersion 27 Pa (im Vergleich zu 33 Pa bei [EMIM][BF<sub>4</sub>] (vgl. Kapitel 4.4.2)). Bei einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g) und ca. 120 mmol/L an ionischer Flüssigkeit liegt die Schubspannung der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersion um die Hälfte niedriger (27 Pa gegenüber 47 Pa bei [EMIM][BF<sub>4</sub>]). Auch die Dispersionen mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Feststoffpartikeln sind nicht sedimentationsstabil, da sich die Partikel innerhalb von wenigen Tagen in der Flüssigkeit abgesetzt haben.

#### 4.4.4 Rheologische Eigenschaften der [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen

Die rheologischen Eigenschaften ohne angelegtes elektrisches Feld sind für die Dispersionen, die mit [EMIM][BTI] modifiziertes SBA-15 enthalten und einen Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) besitzen, in Abhängigkeit von der Konzentration an [EMIM][BTI] in Tabelle 18 zusammengefasst.

**Tabelle 18.** Abhängigkeit der Schubspannung von der Konzentration an [EMIM][BTI] in der Dispersion bei einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g). – \* FG der Vergleichsdispersion 17,6 % (g/g); Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Temperatur 25 °C.

Konzentration von [EMIM][BTI] in der Dispersion (mmol/L)	Schubspannung (Pa)
0*	64 ± 2
53	38 ± 2
78	31 ± 2
144	16 ± 1

Analog zu den [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen (vgl. Kapitel 4.4.3) liegen die gemessenen Schubspannungen aller [EMIM][BTI]-haltigen Systeme unter dem Wert, den die Dispersion ohne IL besitzt. Mit ansteigender Konzentration an ionischer Flüssigkeit nimmt die Schubspannung bei konstantem Feststoffgehalt kontinuierlich ab. Bezogen auf die molekularen Bindungsverhältnisse verringert sich der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen der SBA-15 Partikel mit zunehmender Konzentration an [EMIM][BTI]. Im Gegensatz dazu steigt der Einfluss der elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen der sich um die SBA-15 Partikel bildenden Hülle aus [EMIM][BTI]. Die Anordnung der Ionen an der SBA-15 Oberfläche ist analog zu den beiden anderen ionischen Flüssigkeiten. Das [BTI]<sup>-</sup>-Ion ist durch eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Silanolgruppe und dem negativen Stickstoffatom (bzw. den partiell

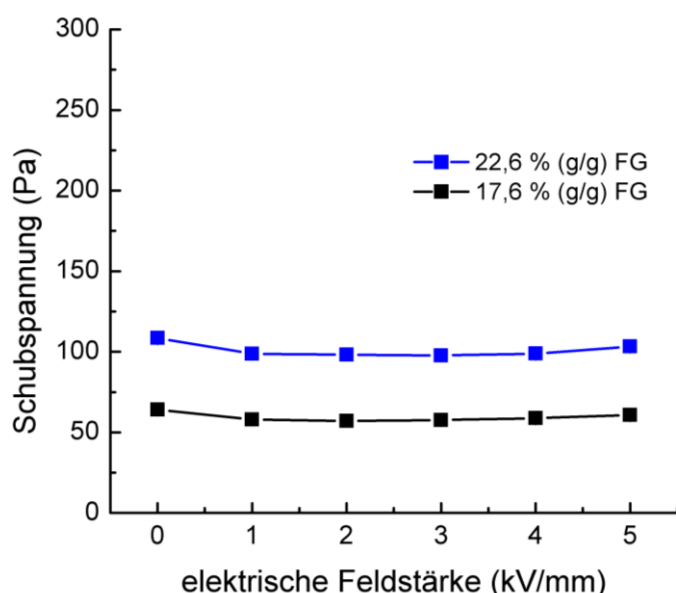
negativ geladenen Sauerstoffatomen der  $\text{SO}_2$ -Gruppen) des Anions direkt an das SBA-15 gebunden. Das  $[\text{EMIM}]^+$ -Ion bildet die äußere Hülle des modifizierten Partikels, wobei es über die Coulomb-Kräfte und eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Anion wechselwirkt und durch dessen großes Volumen vergleichsweise weit vom SBA-15 Partikel entfernt ist. Durch die Abstoßung der äußeren  $[\text{EMIM}]^+$ -Schicht der modifizierten SBA-15 Partikel untereinander vermindern sich die attraktiven Wechselwirkungen zwischen ihnen, was sich in der abnehmenden Schubspannung der Dispersionen bemerkbar macht. Auffallend ist, dass bereits eine vergleichsweise geringe Konzentration von 53 mmol/L an ionischer Flüssigkeit zu einer Halbierung der Schubspannung im Vergleich zur IL-freien SBA-15 Dispersion führt. Schon in diesem Bereich dominieren die Abstoßungskräfte zwischen den nach außen hin positiv geladenen Partikeln die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen deren Silanolgruppen. Liegt die Konzentration an  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  in der Dispersion bei 144 mmol/L, so nimmt die Schubspannung bis auf 16 Pa ab. Gemäß dem in Kapitel 4.4.2 eingeführten Bindungsmodell auf molekularer Ebene bedeutet dies, dass bis zu einer Konzentration an  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  von 144 mmol/L noch nicht an alle Silanolgruppen auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel ionische Flüssigkeit adsorbiert ist, da die Schubspannung mit ansteigender Konzentration an  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  immer noch abnimmt. Auch die  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$ -haltigen Dispersionen sind aufgrund der Partikelgröße nicht sedimentationsstabil.

Beim Vergleich der Dispersionen mit identischem Feststoffgehalt und entsprechenden Konzentrationen an eingeschlossener ionischer Flüssigkeit fällt auf, dass die Schubspannung mit zunehmendem Volumen des Anions abnimmt. Liegt sie bei 131 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  bei 33 Pa (18,4 % FG), so beträgt sie bei 115 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  27 Pa und bei 144 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  16 Pa. Durch den größeren Durchmesser des sie umgebenden positiv geladenen Feldes aus ionischer Flüssigkeit und die damit einhergehende elektrostatische Abstoßung nimmt der Abstand zwischen den SBA-15 Partikeln untereinander zu. Damit sinkt der Einfluss der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Feststoffpartikeln und die Schubspannung der Dispersionen in Siliconöl nimmt ab. Neben der Konzentration an ionischer Flüssigkeit haben der Feststoffgehalt und die Temperatur (in dieser Arbeit nicht untersucht) Einfluss auf die Schubspannung der Dispersion, wenn diese ohne anliegendes elektrisches Feld geschert wird.

## 4.5 Elektrorheologische Eigenschaften der hergestellten Dispersionen

### 4.5.1 Elektrorheologische Eigenschaften der Dispersionen ohne ionische Flüssigkeit

Um den Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf die elektrorheologische Aktivität der hergestellten Dispersionen bestimmen zu können, muss zunächst das Verhalten der Systeme, die keine IL enthalten, im elektrischen Feld beschrieben werden. Zunächst soll die Abhängigkeit der Schubspannung von der angelegten elektrischen Feldstärke diskutiert werden. In Abbildung 36 ist diese für zwei Dispersionen, die keine ionische Flüssigkeit enthalten und aus calciniertem SBA-15 in Siliconöl Wacker AK10 hergestellt wurden, dargestellt. Dabei wird das elektrische Feld durch Anlegen einer Gleichspannung erzeugt, wobei die Temperatur 25 °C beträgt.



**Abbildung 36.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und dem Feststoffgehalt (FG) für zwei Dispersionen von calciniertem SBA-15 in Siliconöl Wacker AK10. – Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gleichspannung; 25 °C.

Offensichtlich zeigen die untersuchten Dispersionen unabhängig von ihrem Feststoffgehalt keine signifikante Zunahme der Schubspannung bei Anlegen von Gleichspannung. Aufgrund der zu geringen relativen Permittivität der SBA-15 Partikel und des Dispergiermittels werden diese durch das anliegende elektrische Feld nicht ausreichend polarisiert. Somit erfahren die Partikel untereinander keine zusätzlichen Anziehungskräfte und können sich nicht zu Ketten oder Lamellen zusammenlagern. Daher bleibt die Schubspannung im elektrischen Feld nahezu unverändert, was unter den gegebenen Umständen keinen ER-Effekt bedeutet. Damit bildet die SBA-15 Matrix das ideale Gerüst für die Studie der neuartigen ERF, die ionische

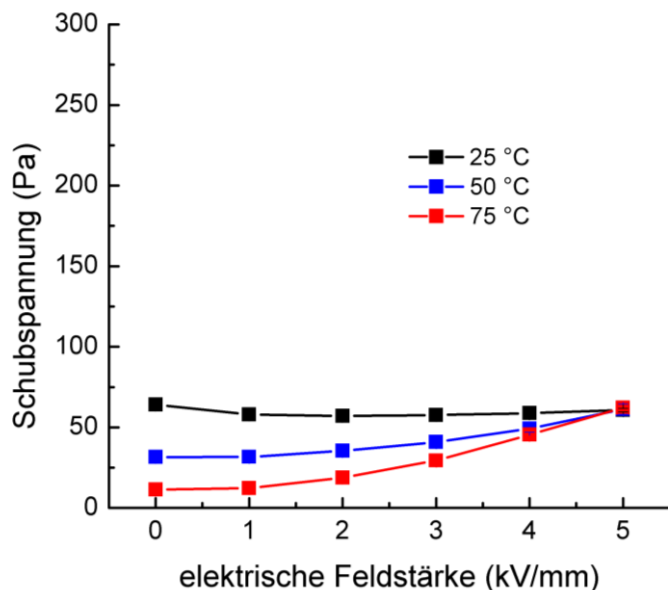
Flüssigkeiten enthalten. Zusätzlich fließt im elektrischen Feld kein messbarer Strom durch die Dispersion, was ebenfalls eine ideale Rahmenbedingung darstellt.

Die Art des angelegten elektrischen Feldes ist einer der vielen Parameter, die die ER-Aktivität der Dispersionen beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektrischen Felder durch zwei unterschiedliche Arten erzeugt. Neben Gleichspannung wurde eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz von 100 Hz verwendet.

Die Dispersionen, die calciniertes SBA-15 in Siliconöl enthalten, zeigen auch bei Wechselspannung und 25 °C keine ER-Aktivität (Daten nicht gezeigt). Analog zum Verhalten bei Gleichspannung werden die SBA-15 Partikel nicht ausreichend polarisiert, um geordnete Strukturen auszubilden. Die Schubspannungen der Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 22,6 % (g/g) bleiben analog zum Verhalten bei anliegender Gleichspannung nahezu unverändert. Bei der Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 17,6 % (g/g) erfolgt ein geringfügiger Anstieg der Schubspannung um bis zu 20 % bei 5 kV/mm. In diesem Fall ordnen sich die Feststoffpartikel vermutlich aufgrund von Verunreinigungen in der Probe (z. B. Wasser) im elektrischen Feld zu Strukturen an. Ein Anstieg der Schubspannung in dieser Größenordnung ist jedoch nicht als ausgeprägter ER-Effekt zu beurteilen und somit vernachlässigbar.

Neben der Art des angelegten elektrischen Feldes stellt die Temperatur – wie bei allen chemischen und physikalischen Prozessen – einen wichtigen Parameter dar. Deshalb wurden zusätzlich temperaturabhängige Versuche im elektrischen Feld durchgeführt. Die für die Dispersionen mit 17,6 % (g/g) Feststoffgehalt gemessenen Schubspannungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 37 dargestellt. Auffällig ist zunächst die Abnahme der Schubspannung mit ansteigender Temperatur ohne angelegtes elektrisches Feld. Der Grund hierfür ist die mit der Temperatur ansteigende Bewegungsenergie der Feststoffpartikel und der Moleküle des Dispergiemittels. Desweiteren nehmen die gemessenen Schubspannungen ab 50 °C und 2 kV/mm zu. Dabei liegt die maximal erreichte Schubspannung bei 5 kV/mm unabhängig von der Temperatur bei 60 Pa, was auf vergleichbare Wechselwirkungen zwischen den dispergierten Feststoffpartikeln hindeutet. Ein Erhöhen der Temperatur vergrößert normalerweise die Bewegungsenergie der im System enthaltenen Komponenten. Durch das angelegte elektrische Feld erscheint jedoch die Bewegungsenergie der Feststoffpartikel ab einer gewissen Feldstärke vermindert zu werden. Denkbar ist, dass die großen Feldstärken in den Partikeln die Elektronenverteilung beeinflussen und damit deren partielle Polarisation bewirken. Somit entsteht eine Art langsame gerichtete Wanderung der

Feststoffpartikel im Gleichfeld. Diese räumliche Anordnung der Partikel führt zu einer Schubspannung, die der bei 25 °C entspricht.

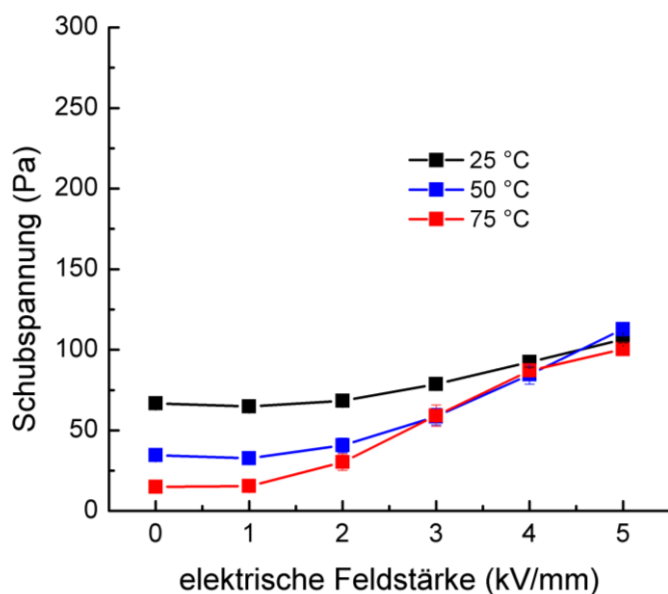


**Abbildung 37.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für eine Dispersion von calciniertem SBA-15 in Siliconöl Wacker AK10. – FG 17,6 % (g/g); Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gleichspannung.

Um die ER-Aktivität verschiedener Dispersionen vergleichen zu können, wird in der Literatur überwiegend die Fließgrenze bei der entsprechenden Feldstärke angegeben. Da in dieser Arbeit eine feste Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  verwendet wurde, muss eine andere, die elektrorheologische Aktivität charakterisierende Größe eingeführt werden. Dazu wird für die jeweilige Dispersion der sogenannte ER-Quotient angegeben. Dieser berechnet sich als Quotient der Schubspannung bei maximalem elektrischen Feld und der Schubspannung ohne elektrisches Feld. Für die Dispersion mit 17,6 % (g/g) calciniertem SBA-15 verdoppelt sich die Schubspannung bei 50 °C, bei 75 °C steigt sie um den Faktor sechs. Die Stromdichte in der Dispersion liegt bei 50 °C und 75 °C jeweils unterhalb der Messgrenze.

Beim Messen der Schubspannungen im elektrischen Wechselfeld zeigt die Dispersion im Gegensatz zum Verhalten bei Gleichspannung auch mit zunehmender Temperatur keinen positiven ER-Effekt (Daten nicht gezeigt). Ist bei 25 °C ein geringfügiger Anstieg der Schubspannung zu beobachten, so bleiben die Schubspannungen bei höheren Temperaturen im elektrischen Feld nahezu unverändert. Der ER-Quotient besitzt sowohl für 50 °C als auch für 75 °C den Wert eins. Die Partikel ordnen sich im elektrischen Feld nicht zu festen Strukturen an, da die Feldrichtung ständig wechselt und damit keine gerichtete Wanderung der Partikel stattfindet. Die Beweglichkeit der Partikel im elektrischen Feld ist vergleichbar mit der ohne Feld und die Schubspannung nimmt nicht zu. Hier zeigt sich deutlich der Einfluss der angelegten Feldart auf die ER-Aktivität der Dispersionen.

Trotz der bei Gleichspannung und höheren Temperaturen vorliegenden geringfügigen ER-Aktivität kann die aus calcinierten sphärischen SBA-15 Partikeln in Siliconöl aufgebaute Dispersion insgesamt als ideales Basissystem bezeichnet werden. Das Modifizieren dieser Matrix mit elektrorheologisch aktiven ionischen Flüssigkeiten sollte zu einem messbaren ER-Effekt führen.



**Abbildung 38.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für eine Dispersion von mit n-Hexan behandeltem SBA-15 in Siliconöl Wacker AK10. – FG 20,8 % (g/g); Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gleichspannung.

Um den Einfluss des Modifizierungsprozesses auf die SBA-15 Probe vor Herstellen der ERF zu berücksichtigen, muss das rheologische Verhalten der aus den Vergleichsproben hergestellten Dispersionen im elektrischen Feld charakterisiert werden. In Abbildung 38 ist die Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke (Gleichspannung) bei unterschiedlichen Temperaturen für eine Dispersion, die einen Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g) besitzt, dargestellt. Der Feststoff besteht aus einer Vergleichsprobe von SBA-15, die in n-Hexan hergestellt wurde. Im Gegensatz zu den Dispersionen, die calciniertes SBA-15 enthalten, zeigt die Dispersion aus der Vergleichsprobe bereits bei 25 °C einen Anstieg der Schubspannung mit zunehmender elektrischer Feldstärke. Bei einer Feldstärke von 5 kV/mm beträgt die Schubspannung 107 Pa und liegt somit fast doppelt so hoch wie im feldfreien Fall. Der durch die ERF fließende Strom liegt unterhalb der Nachweisgrenze. Offensichtlich wirkt sich der Modifizierungsprozess in n-Hexan auf das Verhalten der Feststoffpartikel im elektrischen Feld aus. Die im Feststoff aus der Modifizierungsreaktion stammenden restlichen Lösungsmittelmoleküle (n-Hexan) werden im elektrischen Feld polarisiert und bilden induzierte Dipole aus. Dadurch richten sie sich im elektrischen Feld aus und führen ihrerseits

zu einer Polarisierung der SBA-15 Partikel, in deren Poren sie sich befinden. Durch die Polarisierung in ihrem Inneren wechselwirken die Feststoffpartikel verstärkt untereinander und bilden in der ERF Ketten und Lamellen aus (vgl. Kapitel 2.1.3.1, Modell nach Filisko und Henley). Dadurch erhöht sich der Widerstand gegen die Scherbewegung und die Schubspannung der Dispersion im elektrischen Feld steigt an. Bei höheren Temperaturen ist dieser Effekt noch ausgeprägter, da aufgrund der ansteigenden Temperatur die Schubspannung der Dispersion ohne anliegendes elektrisches Feld abnimmt. Dennoch ist auch für dieses System die erreichte Schubspannung bei maximaler elektrischer Feldstärke temperaturunabhängig. Die lamellenartige Anordnung der Feststoffpartikel in der Dispersion bei 5 kV/mm ist ähnlich, wodurch identische Schubspannungen erzeugt werden. Bei 50 °C beträgt der ER-Quotient drei, bei 75 °C hat er einen Wert von sieben. Während bei 50 °C keine Ströme in der Dispersion messbar sind, wird bei 75 °C und elektrischen Feldstärken von 4 kV/mm und 5 kV/mm eine Stromdichte von 0,2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bzw. 0,4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  gemessen. Hier findet ein schwacher Ladungstransfer durch die Zelle statt, der möglicherweise durch Verunreinigungen in der Probe verursacht wird.

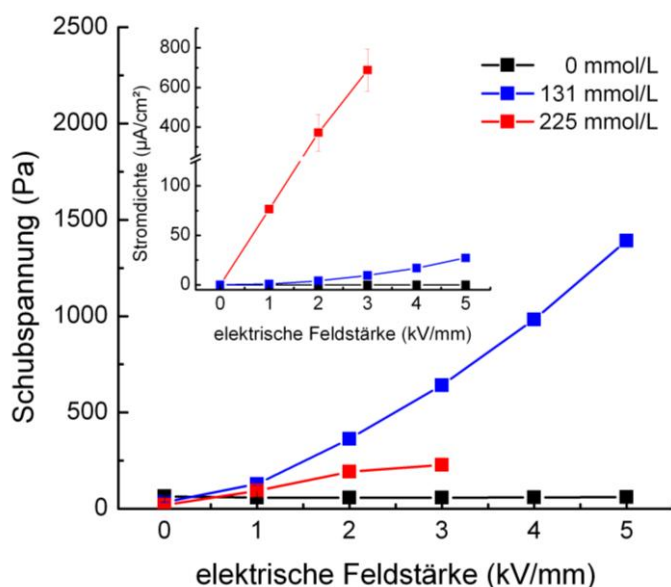
Bei Wechselspannung zeigt die Dispersion in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur keine ER-Aktivität (Daten nicht gezeigt). Die Schubspannungen ändern sich bei zunehmender elektrischer Feldstärke nur marginal, weshalb die Dispersion bei allen Temperaturen einen ER-Quotienten von eins besitzt. Das alternierende Feld führt zu einer sich ständig ändernden Polarisierung der Lösungsmittelmoleküle in den Feststoffpartikeln. Dadurch entsteht in den SBA-15 Partikeln keine gerichtete Polarisierung und ein Wechselwirken mit benachbarten Partikeln wird nicht verstärkt. Deshalb bilden sich keine Lamellenstrukturen in der Dispersion aus und die Schubspannung bleibt näherungsweise unverändert.

Zusammenfassend zeigen die aus den Vergleichsproben ohne IL hergestellten Dispersionen im untersuchten Temperaturbereich überwiegend keine ER-Aktivität und eignen sich somit als Vergleichssysteme zu den Dispersionen mit ionischer Flüssigkeit. Dies gilt insbesondere, wenn das elektrische Feld durch Wechselspannung erzeugt wird, da in diesem Fall der ER-Quotient jeweils den Wert eins besitzt. Wird das elektrische Feld durch Gleichspannung erzeugt, dann zeigt sich mit zunehmender Temperatur eine geringe ER-Aktivität. Auch Lösungsmittelreste aus dem Modifizierungsprozess im Feststoff bedingen eine ER-Aktivierung. Im folgenden Kapitel soll der Einfluss der IL auf die ER-Aktivität der Dispersionen im elektrischen Feld erläutert werden.



#### 4.5.2 Elektrorheologische Eigenschaften der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen

Zunächst soll der Einfluss der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion auf die ER-Aktivität beschrieben werden. In Abbildung 39 sind die Schubspannung und die Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) und verschiedener Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] dargestellt.



**Abbildung 39.** Abhängigkeit der Schubspannung und der Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 18,4 % (g/g) FG. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; 25 °C; bei 225 mmol/L aufgrund zu großer Stromdichten abgebrochen.

Deutlich erkennbar ist eine Zunahme der Schubspannung mit ansteigender elektrischer Feldstärke für die Dispersionen, die [EMIM][BF<sub>4</sub>] enthalten. Der Anstieg der Schubspannung beruht darauf, dass sich die Feststoffpartikel in der Dispersion zu Ketten oder Lamellen zusammenlagern. Die überwiegend in den Poren der SBA-15 Partikel eingelagerten Ionen der ionischen Flüssigkeit erfahren im elektrischen Feld eine Kraft, wodurch die zur Silica-Matrix bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen gelöst werden. Die daraus resultierenden frei beweglichen Ionenpaare werden durch das elektrische Feld getrennt und bewegen sich je nach ihrer Ladung in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode. Durch diese Ladungsverschiebung innerhalb der Feststoffpartikel ändert sich die Ladungsverteilung und sie erfahren eine Polarisation. Da die derart polarisierten SBA-15 Partikel mit benachbarten Partikeln wechselwirken, lagern sie sich zu geordneten Strukturen (z. B. Lamellen) zwischen den Elektroden zusammen. Diese Strukturen wirken der Scherung durch Reibungskräfte mit den Elektroden und untereinander entgegen und erhöhen den mechanischen Widerstand der Dispersion. Es zeigt sich eine klare Abhängigkeit der gemessenen Schubspannung von der

Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Dispersion. Bei der ERF mit 131 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] nimmt die Schubspannung  $\tau$  mit ansteigender elektrischer Feldstärke  $E$  zu, wobei  $\tau \sim E^{1.5}$  ist. Bei 5 kV/mm beträgt die Schubspannung 1392 Pa, was einen Anstieg um den Faktor 42 im Gegensatz zum feldfreien Zustand bedeutet. Die Stromdichte liegt mit maximal 27  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  deutlich höher als für Dispersionen ohne IL, bei denen sie sich unterhalb der Nachweisgrenze befindet. Bei der ERF mit 225 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] nimmt die Schubspannung bis zu einer Feldstärke von 3 kV/mm zwar auch kontinuierlich zu. Allerdings ist diese Zunahme weniger stark ausgeprägt und fällt mit ansteigender elektrischer Feldstärke immer geringer aus. Bei 3 kV/mm werden 228 Pa erreicht, was einen ER-Quotienten von zwölf bedeutet. Auffällig sind hier jedoch die bereits bei kleinen elektrischen Feldstärken vorliegenden extrem hohen Stromdichten in der ERF, die ein Messen der Schubspannung bei elektrischen Feldstärken über 3 kV/mm unmöglich machen. Der Grund für die messbaren Ströme im elektrischen Feld liegt in der Oberflächenleitfähigkeit der Partikel, die durch die an die äußere Partikeloberfläche adsorbierten Ionen hervorgerufen wird (vgl. Kapitel 4.4.2). Zusätzlich gelangt eine bestimmte Anzahl an Ionen, die in den Poren der Matrix eingelagert sind, durch das anliegende elektrische Feld an die äußere Partikeloberfläche und erhöhen damit die Leitfähigkeit der Partikel. Ist die Ionenkonzentration in der ERF größer, befinden sich von Beginn an mehr Ionen auf der äußeren Oberfläche. Im Fall der Dispersion mit 225 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] ist die Oberflächenladung und damit die Leitfähigkeit der Partikel so hoch, dass bei 4 kV/mm die Messung aus Sicherheitsgründen abgebrochen werden muss. Bei dieser Feldstärke ist der Ladungstransfer über die Partikeloberfläche zu den Elektroden zu groß. Dies wirkt sich im Bezug auf die erreichten Schubspannungen jedoch kontraproduktiv aus. Die Anzahl der Ionen in den Poren der dispergierten SBA-15 Partikel ist so hoch, dass sie sich durch elektrostatische Abstoßungskräfte gegenseitig in ihrer Bewegung behindern. Nur an der Partikeloberfläche ist die Mobilität der Partikel unverändert hoch. Dadurch sind die einzelnen Feststoffpartikel jedoch weniger stark polarisiert und lagern sich nur eingeschränkt zu Lamellen zusammen. Dies bewirkt einen deutlich geringeren Widerstand gegen die Scherbewegung und damit niedrigere Schubspannungen im elektrischen Feld.

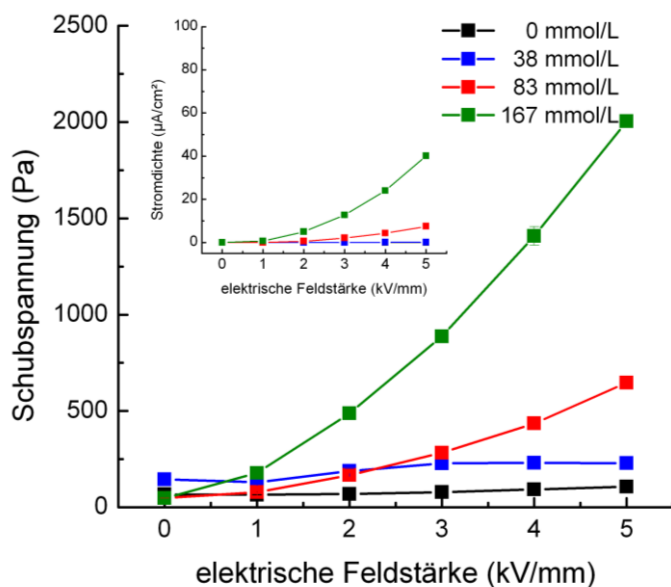
Zwei Dinge sind somit als Zwischenfazit festzuhalten. Erstens sind die Dispersionen mit ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu den Systemen ohne IL elektrorheologisch aktiv. Diese Aktivität muss durch die Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit im System bedingt sein, die eine Polarisation der Feststoffpartikel im elektrischen Feld zu Folge hat und damit zu geordneten Strukturen führt. Diese erhöhen durch Reibungskräfte mit den Elektroden und untereinander den Widerstand gegen die Scherbewegung und damit die Schubspannung. Die

Gegenwart der Ionen in der Dispersion führt allerdings auch zu detektierbaren Strömen. Zweitens verstärkt eine Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] über 200 mmol/L in der Dispersion den ER-Effekt nicht, sondern bedingt extrem hohe Stromdichten. Dadurch können bei elektrischen Feldstärken über 3 kV/mm keine Schubspannungen mehr bestimmt werden.

Hinsichtlich der Abhängigkeit des ER-Effekts von der Art des angelegten elektrischen Feldes zeigen die Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) keine signifikanten Unterschiede (Daten nicht gezeigt). Bei Anlegen einer sinusförmigen Wechselspannung beträgt die gemessene Schubspannung bei 5 kV/mm für die Dispersion mit 131 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] 1355 Pa, was einen ER-Quotienten von 41 bedeutet. Die Schubspannung steigt exponentiell mit der Feldstärke an, wobei  $\tau \sim E^{1,7}$  ist. Trotz der ständig wechselnden Richtung des elektrischen Feldes ist die Änderung der Ladungsverteilung in den Partikeln ausreichend, um lamellenartige Strukturen zu bilden. Für die Dispersion mit 225 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] kann die Schubspannung nur bis zu einer Feldstärke von 1 kV/mm gemessen werden, bei der sie 110 Pa beträgt. Wird die Feldstärke weiter erhöht, steigen die Ströme in der Dispersion zu stark an. Generell bemerkt können die bei Wechselspannung gemessenen Stromdichten nicht ohne Weiteres diskutiert werden, da dort zusätzlich zu Verlustströmen auch durch die Versuchsanordnung bedingte kapazitative Ströme gemessen werden.

Die Abhängigkeit der Schubspannung von der Konzentration der ionischen Flüssigkeit wurde auch für Dispersionen mit höherem FG untersucht. In Abbildung 40 sind die Schubspannung und die Stromdichte in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g) gezeigt. Es sind mehrere Analogien zum ER-Verhalten der Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) erkennbar. Ab einer Konzentration von 83 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] ist eine exponentielle Zunahme der Schubspannung mit ansteigender elektrischer Feldstärke zu verzeichnen. Dabei beeinflusst die Konzentration an IL in der Dispersion den Betrag des jeweiligen Exponenten (1,5 bzw. 1,6). Während bei 5 kV/mm von der ERF mit 83 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] eine Schubspannung von 647 Pa erreicht wird (ER-Quotient beträgt 13), werden bei der ERF mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] 2004 Pa gemessen (ER-Quotient beträgt 43). Je mehr Ionen in den Poren der Feststoffpartikel vorliegen, desto besser werden die Feststoffpartikel polarisiert und desto größer sind die Reibungskräfte der sich ausbildenden Lamellen an den Elektroden bzw. untereinander. Allerdings steigen mit zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit nicht nur die Schubspannungen an,

sondern auch die gemessenen Stromdichten. Diese liegen bei 5 kV/mm und 83 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 7,5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , während bei 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] 40,1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  gemessen werden. Der Grund hierfür ist die steigende Anzahl an Ionen an der äußeren Partikeloberfläche, die zu einer höheren Leitfähigkeit der Partikel führt (vgl. Kapitel 4.4.2). Die ERF mit einer Konzentration von 38 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] verhält sich im elektrischen Feld ähnlich wie die Dispersion ohne IL. Die Schubspannung steigt von 145 Pa bei 0 kV/mm bis auf 230 Pa bei 3 kV/mm an und bleibt anschließend bei zunehmender Feldstärke unverändert, ohne dass messbare Ströme durch die Dispersion fließen. Die Anzahl der Ionen in den Poren der SBA-15 Partikel ist zu gering, um diese durch Migration der Ionen ausreichend stark polarisieren zu können. Daher sind diese Dispersionen unter den gewählten Bedingungen als nicht ER-aktiv einzustufen.



**Abbildung 40.** Abhängigkeit der Schubspannung und Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 20,8 % (g/g) FG. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; Temperatur 25 °C.

Wird das angelegte elektrische Feld von sinusförmiger Wechselspannung erzeugt, ändert sich das Verhalten der Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g). Beim der Dispersion mit 38 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] bewirkt eine zunehmende elektrische Feldstärke einen Anstieg der Schubspannung bis auf 425 Pa bei 5 kV/mm. Das entspricht einer dreifachen Zunahme der Schubspannung im Vergleich zum feldlosen Zustand. Augenscheinlich führt die periodische Änderung der Feldrichtung bei dieser geringen Konzentration zu einer effektiveren Polarisation der Feststoffpartikel als bei anliegender Gleichspannung. Die wenigen Ionen behindern sich kaum gegenseitig in ihrer Beweglichkeit

unter anliegender Wechselspannung und erreichen damit eine effektive Polarisation der SBA-15 Partikel. Bei höheren Konzentrationen an ionischer Flüssigkeit liegen die erreichten Schubspannungen jedoch unter den bei Gleichspannung erreichten Werten. So sind für die ERF mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 5 kV/mm lediglich 1707 Pa messbar, was einem ER-Quotienten von 37 entspricht. Die Schubspannung steigt proportional zu  $E^{1,6}$  an. Bei der ERF mit 83 mmol/L treten bei 5 kV/mm Durchschläge während den Messungen auf, weshalb die Schubspannungen nur bis zu Feldstärken von 4 kV/mm herangezogen werden können. Allerdings liegen auch hier die bei Wechselspannung ermittelten Schubspannungen mit 384 Pa bei 3 kV/mm unter den bei Gleichspannung gemessenen Werten, wobei  $\tau \sim E^{1,4}$  ist. Durch die periodisch wechselnde Richtung des elektrischen Feldes müssen sich die Ionen in den Poren immer wieder aneinander vorbei bewegen. Nimmt die Anzahl der Ionen zu, so behindern sie sich stärker bei ihrer Migrationsbewegung. Dadurch wird die Polarisation der Feststoffpartikel uneffektiver als unter Gleichspannung, der Zusammenhalt der lamellenartigen Anordnungen schwächer und damit die Reibungskräfte an den Elektroden und untereinander geringer. Die Art des angelegten elektrischen Feldes hat im Gegensatz zu den Dispersionen mit einem FG von 18,4 % (g/g) hier durchaus Einfluss auf das ER-Verhalten. Das verdeutlicht die Abhängigkeit des ER-Effekts von vielen verschiedenen Parametern, die eine Vorhersage des Verhaltens der ERF erschwert.

Auch die elektrorheologischen Eigenschaften der Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 23,5 % (g/g) und 26,1 % (g/g) bei unterschiedlichen Konzentrationen an [EMIM][BF<sub>4</sub>] wurden untersucht. In Tabelle 19 sind die bei 5 kV/mm erhaltenen Schubspannungen und Stromdichten zusammengefasst.

**Tabelle 19.** Abhängigkeit der Schubspannung, der Stromdichte und des ER-Quotienten von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion und dem Feststoffgehalt. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>, Temperatur 25 °C, Gleichspannung.

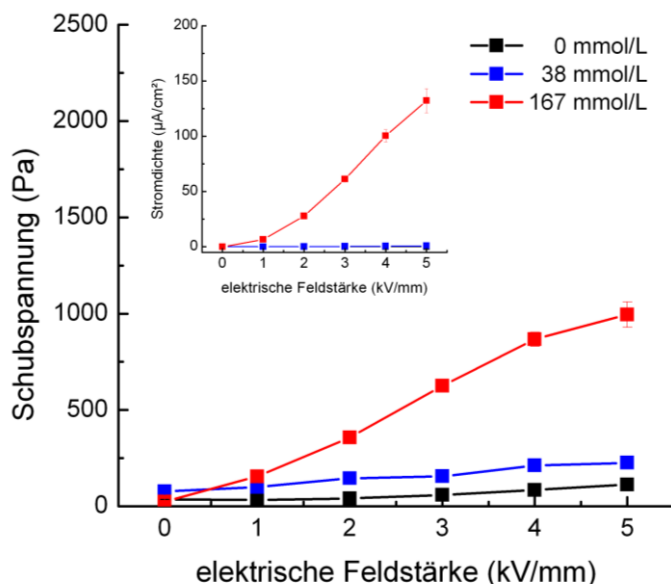
Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] (mmol/L)	Schubspannung ohne elektrisches Feld (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)	Stromdichte bei 5 kV/mm (μA/cm <sup>2</sup> )	ER-Quotient
23,5	180	162 ± 2	3162 ± 42	44,6 ± 0,5	20
26,1	103	234 ± 2	1202 ± 115	11,3 ± 4,9	5
26,1	210	202 ± 2	3210 ± 46	47,1 ± 0,5	16

Dispersionen mit über 21 % (g/g) FG erreichen bei anliegender Gleichspannung Schubspannungen über 3000 Pa. Dies hängt jedoch deutlich von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion ab. Bei einem Feststoffgehalt von 26,1 % (g/g) zeigt die

Dispersion mit 103 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] eine lineare Zunahme der Schubspannung mit ansteigender Feldstärke bis auf 1202 Pa. Der ER-Quotient ist fünf und die Stromdichte beträgt bei maximaler Feldstärke 11,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Befindet sich bei gleichem Feststoffgehalt die doppelte Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion, wird bei 5 kV/mm eine Schubspannung von 3210 Pa gemessen. Der ER-Quotient ist 16 und  $\tau \sim E^{1,3}$ . Das Erhöhen der Konzentration an IL führt allerdings nicht nur zu einer besseren Polarisation der Feststoffpartikel und damit zu einer größeren Reibung der Lamellen an den Elektroden und untereinander sondern auch zu einer deutlichen Zunahme der Stromdichte bei maximaler Feldstärke. Diese beruht auf der größeren Oberflächenladung der Partikel. Für die Dispersion mit 23,5 % (g/g) FG und 180 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] wird bei 5 kV/mm eine Schubspannung von 3162 Pa gemessen, was einem ER-Quotienten von 20 entspricht. Die Schubspannung ist direkt proportional zu  $E^{1,4}$ . Damit werden mit dieser ERF ähnliche Schubspannungen erreicht, wie mit der ERF, die einen um fast drei Prozentpunkte höheren Feststoffgehalt und eine ähnliche Konzentration an ionischer Flüssigkeit besitzt. Dies ist bezogen auf die Ökonomie eine wichtige Erkenntnis, da mit einem geringeren Materialeinsatz an SBA-15 und IL vergleichbare elektrorheologische Ergebnisse erzielt werden können.

Bei Wechselfeldspannung werden von den ERF mit hohem FG niedrigere Schubspannungen als bei Gleichspannung erreicht, wenn die Feldstärke maximal ist und die Temperatur 25 °C beträgt. Dabei beträgt die Schubspannung für die ERF mit 23,5 % (g/g) Feststoffgehalt 2752 Pa, was einen vergleichsweise geringen Unterschied zum bei Gleichspannung erreichten Wert (3162 Pa) bedeutet. Bei der ERF mit 26,1 % (g/g) FG und 210 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] liegt die bei Wechselfeldspannung erreichte Schubspannung mit 2351 Pa um 859 Pa niedriger als bei Gleichspannung. Dies spricht erneut für eine weniger effektive Polarisation der Feststoffpartikel durch die angelegte Wechselfeldspannung. Die Ionen des [EMIM][BF<sub>4</sub>] stören sich gegenseitig bei der im elektrischen Feld hervorgerufene Oszillationsbewegung aufgrund der elektrostatischen Abstoßungskräfte. Somit ist der Zusammenhalt der von den Feststoffpartikeln gebildeten Lamellen untereinander schwächer und bewirkt einen geringeren Widerstand gegen die Scherbewegung. Die Schubspannung steigt in diesem Fall linear mit der elektrischen Feldstärke an. Der gleiche Zusammenhang besteht auch bei der Dispersion mit 103 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Allerdings treten hier bei 5 kV/mm Durchschläge auf, weshalb keine Schubspannung ermittelt werden kann. Bei 4 kV/mm liegt die Schubspannung mit 1067 Pa um 134 Pa niedriger als bei Gleichspannung. Offensichtlich beeinflusst die Art des elektrischen Feldes die in den Feststoffpartikeln hervorgerufene Polarisation und damit den Zusammenhalt der Partikel untereinander.

Als weiterer wichtiger Parameter für die elektrorheologische Aktivität ist die Temperatur zu nennen. Ausgewählte Systeme wurden daher bei 50 °C untersucht. In Abbildung 41 sind die gemessenen Schubspannungen und Stromdichten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 20,8 % (g/g) FG dargestellt.



**Abbildung 41.** Abhängigkeit der Schubspannung und der Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 20,8 % (g/g) FG. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; Temperatur 50 °C.

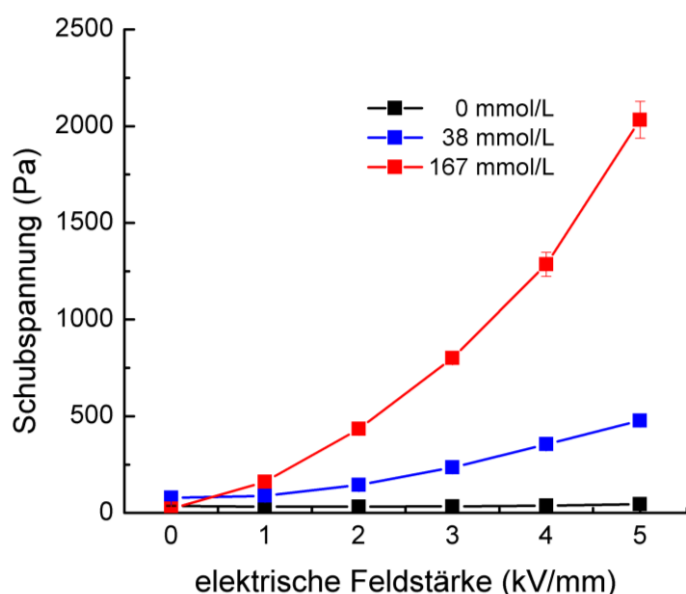
Verglichen mit den Messungen bei 25 °C (vgl. Abbildung 40) fällt auf, dass bei den Dispersionen mit einer Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] unter 40 mmol/L die bei 5 kV/mm erreichten Schubspannungen identisch sind. Das deutet erneut darauf hin, dass die bei unterschiedlichen Temperaturen und maximaler elektrischer Feldstärke im Dispergiermittel gebildeten Lamellenstrukturen der Feststoffpartikel vergleichbar stark zusammenhalten. Dieses Phänomen ist bereits für die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-freien Dispersionen in Kapitel 4.5.1 beschrieben. Die durch die höhere Temperatur bedingte niedrigere Viskosität des Dispergiermittels hat nur ohne anliegendes elektrisches Feld einen Einfluss auf die Schubspannung der Dispersion. Sie beträgt bei 50 °C im feldfreien Zustand 77 Pa, während sie bei 25 °C mit 145 Pa beinahe doppelt so groß ist. Somit ist der ER-Quotient der Dispersion mit 38 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] drei anstatt zwei bei 25 °C. Der Anstieg der Schubspannung erfolgt bei hohen Feldstärken linear mit zunehmender Feldstärke. In diesem Fall von einer erhöhten ER-Aktivität zu sprechen ist jedoch nicht zulässig, da auch die Dispersion ohne IL einen ER-Quotienten von drei besitzt (vgl. Kapitel 4.5.1, Abbildung 38).

Die Stromdichte steigt in der Dispersion mit 38 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] mit zunehmender Temperatur geringfügig auf 1,0  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei 5 kV/mm an. Dies spricht für eine zunehmende Leitfähigkeit der Partikel, die durch Ionen auf der Partikeloberfläche hervorgerufen wird. Diese stammen überwiegend aus den Poren des SBA-15 und gelangen bedingt durch das angelegte elektrische Feld an die Oberfläche. Die Dispersion mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] zeigt bei 50 °C eine deutlich veränderte ER-Aktivität. Zwar nimmt die Schubspannung mit ansteigender elektrischer Feldstärke kontinuierlich zu, der Anstieg erfolgt allerdings linear. Die bei 5 kV/mm erreichte Schubspannung ist mit 996 Pa nur halb so groß wie bei 25 °C. Weil die Schubspannung ohne elektrisches Feld bei 50 °C im Vergleich zu 25 °C nur die Hälfte beträgt, sind die ER-Quotienten bei beiden Temperaturen identisch. Der Zusammenhalt der durch die polarisierten Feststoffpartikel gebildeten Lamellen ist damit bei höheren Temperaturen für größere Konzentrationen an [EMIM][BF<sub>4</sub>] deutlich schwächer. Eine Erklärung hierfür ist die Sättigung der Polarisation der Feststoffpartikel durch die zunehmende Konzentration an Ionen, die schon für andere elektrorheologische Flüssigkeiten beobachtet wurde [Sch2007]. Je mehr Ionen im System vorliegen, desto mehr befinden sich auf der äußeren Partikeloberfläche bzw. gelangen im elektrischen Feld dort hin und führen somit zu einem kontinuierlichen Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit. Diese bewirkt für das hier betrachtete System eine Zunahme der Stromdichte bis auf 132  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei 5 kV/mm. Dagegen steigt die Polarisierbarkeit der Feststoffpartikel nur bis zu einer gewissen Ionenkonzentration an und bleibt danach konstant. Die maximal mögliche Polarisierbarkeit ist für 50 °C bei der ERF mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] erreicht.

Wie bei 25 °C spielt auch bei 50 °C die Art des angelegten elektrischen Feldes eine Rolle für die ER-Aktivität der Dispersionen. In Abbildung 42 ist die Schubspannung in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 20,8 % (g/g) Feststoffgehalt bei 50 °C und Wechselspannung gezeigt. Die beiden Dispersionen mit ionischer Flüssigkeit zeigen im Gegensatz zum Vergleichssystem ohne [EMIM][BF<sub>4</sub>] eine signifikante ER-Aktivität. Beträgt die Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion 38 mmol/L, steigt die Schubspannung von 77 Pa ohne angelegtes elektrisches Feld bis auf 478 Pa bei 5 kV/mm an, wobei  $\tau \sim E^{1,3}$  ist. Somit erreicht die ERF bei Wechselspannung mehr als die doppelte Schubspannung als bei Gleichspannung. Die durch die oszillierenden Ionen hervorgerufene Polarisation der Feststoffpartikel ist somit deutlich effektiver als bei Gleichspannung und führt damit zu einem stärkeren Zusammenhalt der Feststoffpartikel in den Lamellen. Im Vergleich zu den bei Wechselspannung und 25 °C erreichten Schubspannungen sind die bei 50 °C gemessenen Werte geringfügig höher. Das



bedeutet in diesem Fall, dass die Polarisation durch die zunehmende Temperatur weiter verbessert wird. Einen noch deutlicheren Anstieg der Schubspannung im elektrischen Feld weist die Dispersion mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] auf. Dort erreicht sie bei 5 kV/mm einen Wert von 2033 Pa, was einen ER-Quotienten von 91 bedeutet. Allerdings schwanken mit ansteigender elektrischer Feldstärke die Messwerte zunehmend. Verglichen mit dem Verhalten bei Gleichspannung liegt auch hier die erreichte Schubspannung doppelt so hoch und ist proportional zu  $E^{1,8}$ . Die höhere Temperatur bedingt eine größere kinetische Energie der Ionen und damit eine bessere Beweglichkeit. Diese kompensiert die Abstoßungskräfte der Ionen untereinander und führt dazu, dass sich die Ionen gegenseitig weniger stark behindern als bei 25 °C. Dadurch erhöht sich die Polarisation der Feststoffpartikel, was zu größeren Anziehungskräften untereinander führt. Die von den Partikeln gebildeten Lamellen besitzen einen stärkeren Zusammenhalt und bedingen damit einen größeren Widerstand gegen die Scherbewegung. Die Polarisierbarkeit der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen SBA-15 Partikel ist somit eine Funktion der Temperatur und für die ERF mit 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] bei 50 °C in einem optimaleren Bereich als bei 25 °C.



**Abbildung 42.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 20,8 % (g/g) FG. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Wechselspannung; Temperatur 50 °C.

Das Verhalten der Dispersionen mit einem Feststoffgehalt über 21 % (g/g) wurde ebenfalls bei 50 °C im elektrischen Feld untersucht. In Tabelle 20 sind die bei Gleichspannung gemessenen Schubspannungen und Stromdichten aufgelistet.

**Tabelle 20.** Abhängigkeit der Schubspannung, Stromdichte und des ER-Quotienten von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion und dem Feststoffgehalt. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; Temperatur 50 °C.

Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] (mmol/L)	Schubspannung ohne elektrisches Feld (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)	Stromdichte bei 5 kV/mm (μA/cm <sup>2</sup> )	ER-Quotient
23,5	180	82 ± 2	1801 ± 138	166,5 ± 6,9	22
26,1	103	125 ± 3	871 ± 90	33,4 ± 2,8	7
26,1	210	96 ± 1	1747 ± 107	131,9 ± 7,6	18

Die Dispersion mit 23,5 % (g/g) FG zeigt bei maximaler elektrischer Feldstärke die höchste Schubspannung der Systeme, die einen Feststoffgehalt über 21 % (g/g) haben. Auch bezüglich des ER-Quotienten ist diese Dispersion denen mit höherem Feststoffgehalt überlegen. Allerdings weist sie bei 5 kV/mm auch die höchste Stromdichte auf. Verglichen mit den maximal erreichten Schubspannungen bei 25 °C (vgl. Tabelle 19), liegen die bei 50 °C gemessenen Werte deutlich niedriger, nehmen aber linear mit der elektrischen Feldstärke zu. Die Polarisation der SBA-15 Partikel durch die ionische Flüssigkeit ist gesättigt, wohingegen die Leitfähigkeit durch die größere Anzahl der Ionen auf der Partikeloberfläche eindeutig höher ist. Damit ist der Zusammenhalt der Feststoffpartikel in den Lamellen schwächer als bei 25 °C und die Stromdichte in der Dispersion höher. Bei den Dispersionen mit 26,1 % (g/g) FG zeigt sich analog zum Verhalten bei 25 °C ein signifikanter Unterschied der gemessenen Schubspannungen für unterschiedliche Konzentrationen von [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Die Dispersion mit 103 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] erreicht ungewöhnlicherweise bei 4 kV/mm mit 1170 Pa eine höhere Schubspannung als bei 5 kV/mm. Offensichtlich wird die Zusammensetzung der ERF aufgrund von Durchschlägen, die bei 50 °C und anliegender Wechselspannung ab 4 kV/mm auftreten, derart verändert, dass die Anziehungskräfte zwischen den Feststoffpartikeln in den Lamellen abnehmen. Bei 5 kV/mm beträgt die Schubspannung 871 Pa, was einen ER-Quotienten von sieben bedeutet. Die Stromdichte liegt in dieser Dispersion mit 33,4 μA/cm<sup>2</sup> im tolerierbaren Bereich. Wird die Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion verdoppelt, steigt die erreichte Schubspannung bis auf 1747 Pa an. Dies stellt nur etwa die Hälfte der bei 25 °C erreichten Schubspannung dar, was erneut für die Sättigung der Polarisation in den Partikeln spricht. Die Stromdichte nimmt dagegen um mehr als das Vierfache zu, liegt aber noch deutlich unter dem bei der Dispersion mit 180 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] gemessenen Wert. Im Vergleich zu den Werten bei 25 °C sind diese bei 50 °C dreimal so hoch und machen somit einen kommerziellen Einsatz des Systems bei diesen Bedingungen unmöglich.

Auch für die Dispersionen mit einem Feststoffgehalt über 21 % (g/g) beeinflusst bei 50 °C die Art der angelegten Spannung den beobachteten ER-Effekt. Die bei Wechselfeldspannung und 5 kV/mm gemessenen Schubspannungen in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt der Dispersion und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] sind in Tabelle 21 zusammengefasst. Verglichen mit den bei Gleichspannung erhaltenen Schubspannungen liegen die bei angelegter Wechselfeldspannung und maximaler elektrischer Feldstärke gemessenen Werte deutlich höher. Dies bestätigt die bessere Polarisierung der Feststoffpartikel durch die größere Beweglichkeit und damit die geringere gegenseitige Störung der Ionen bei höheren Temperaturen. Die größten Schubspannungen werden von der Dispersion mit dem höchsten Feststoffgehalt und der größten Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] erhalten. Jedoch erreicht die Dispersion mit 180 mmol/L an IL und einem geringeren Feststoffgehalt ebenso Schubspannungen über 2100 Pa. Bei der Dispersion mit 26,1 % (g/g) FG und 103 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] treten bei 5 kV/mm Durchschläge auf, die wahrscheinlich durch freie Ionen im Dispergiemittel hervorgerufen werden. Bis dorthin steigt die Schubspannung proportional zu  $E^{1,6}$  an. Bei den beiden anderen Dispersionen besteht zwischen  $\tau$  und  $E$  ein linearer Zusammenhang.

**Tabelle 21.** Abhängigkeit der Schubspannung und des ER-Quotienten von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion und dem Feststoffgehalt. – Scherrate 1000 s<sup>-1</sup>; Wechselfeldspannung; Temperatur 50 °C; mit „\*“ gekennzeichnete Werte bei einer Feldstärke von 4 kV/mm.

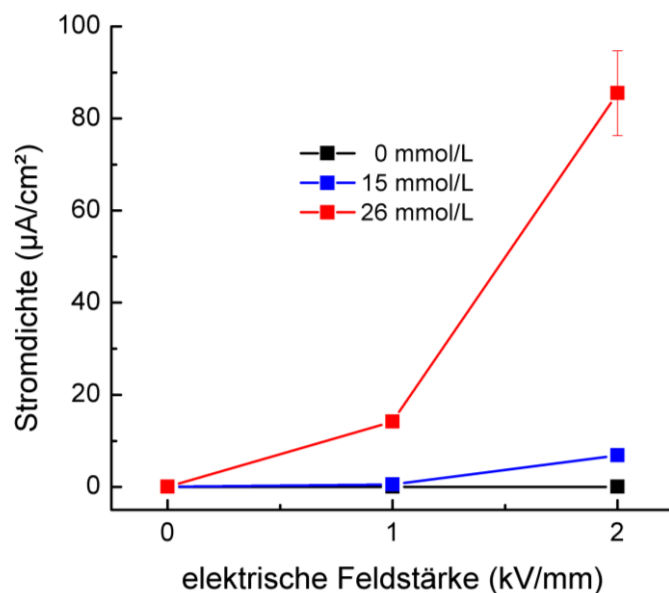
Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration an [EMIM][BF <sub>4</sub> ] (mmol/L)	Schubspannung ohne elektrisches Feld (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)	ER-Quotient
23,5	180	82 ± 2	2136 ± 52	26
26,1	103	125 ± 3	*1869 ± 36	*15
26,1	210	96 ± 1	2329 ± 35	24

Um die Ursache der hohen Stromdichten und Durchschläge endgültig zu bestätigen, wurden Vergleichsversuche durchgeführt. Da bei Dispersionen ohne ionische Flüssigkeit im elektrischen Feld praktisch keine Ströme messbar sind, liegt der Grund für die Ströme zwangsläufig in der Anwesenheit der IL. In Kapitel 4.3.1 ist beschrieben, dass im elektrischen Feld Durchschläge bei rheologischen Messungen von Siliconölmischungen mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] auftreten, wenn die Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Emulsion größer als 250 mmol/L ist. Die Durchschläge weisen somit auf in der Siliconölphase vorliegende freie Ionen hin. Allerdings ist trotz der Durchschläge keine Stromdichte messbar. Die großen Stromdichten, die bei IL-haltigen ERF und anliegender Gleichspannung gemessen werden, haben eine andere Ursache. Der Grund liegt in der veränderten Oberflächenleitfähigkeit der

Silica-Partikel, was bereits in Kapitel 4.4.2 angesprochen ist. Bei einem hohen Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] im Material sind die Silanolgruppen der äußeren Oberfläche mit ionischer Flüssigkeit belegt, wodurch ein positiv geladenes Feld um die Partikel entsteht. Dieses schwächt nicht nur die attraktiven Kräfte zwischen den einzelnen Silica-Partikeln, sondern erhöht gleichzeitig deren Leitfähigkeit.

Um dieses Modell zu verifizieren, wurden Versuche mit pyrogenem Kieselgel AEROSIL<sup>®</sup> 200 durchgeführt. Es hat eine spezifische Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g, welche nur durch die äußere Partikeloberfläche gebildet wird. Dieses Kieselgel wurde in n-Hexan analog zu den Versuchen mit SBA-15 mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] modifiziert. Das erhaltene modifizierte Kieselgel besitzt einen Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von 15,2 % (g/g), wobei die Ionen nur auf der äußeren Oberfläche der Partikel lokalisiert sein können. Zudem wurde die Hälfte des modifizierten Pulvers für eine Stunde bei Zimmertemperatur in Ethanol gerührt, wodurch die ionische Flüssigkeit von der Partikeloberfläche gelöst werden sollte. Das somit erhaltene Kieselgel besitzt einen Anteil an [EMIM][BF<sub>4</sub>] von 8,8 % (g/g). Damit konnte der Anteil an IL auf der Partikeloberfläche um 6,4 Prozentpunkte reduziert werden. Aus diesen beiden modifizierten Kieselgelen wurde durch Dispergieren in Siliconöl jeweils eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 3,5 % (g/g) hergestellt und die Stromdichten bei angelegter Gleichspannung gemessen. Dispersionen mit einem FG über 4 % (g/g) konnten nicht hergestellt werden, da diese bereits bei diesen vergleichsweise geringen Anteilen vergelten. Als Vergleichssystem wurde eine Dispersion von in n-Hexan behandelten AEROSIL<sup>®</sup> 200 Partikeln verwendet. In Abbildung 43 sind die Stromdichten der AEROSIL<sup>®</sup> 200-haltigen Dispersionen in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] dargestellt. Offensichtlich hängt die Stromdichte in der Dispersion signifikant von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] ab. Ohne ionische Flüssigkeit liegt der messbare Strom unterhalb der Nachweisgrenze. Beträgt die Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] 26 mmol/L und befindet sich die IL ausschließlich auf der äußeren Partikeloberfläche, dann ist die Stromdichte bereits bei 2 kV/mm 86 μA/cm<sup>2</sup>. Derart hohe Stromdichten werden bei 25 °C von Dispersionen aus modifizierten SBA-15 Partikeln unabhängig von der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] und dem Feststoffgehalt selbst bei 5 kV/mm mit nur einer Ausnahme (ERF mit 225 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] und 18,4 % (g/g) FG, vgl. Abbildung 39) nicht erreicht. Dies belegt wiederum, dass sich die ionische Flüssigkeit bei modifizierten SBA-15 Partikeln überwiegend in den Poren des Materials befindet. Ansonsten müssten ähnliche Stromdichten wie bei den modifizierten AEROSIL<sup>®</sup> 200 Partikeln gemessen werden. Hier ist die hohe Stromdichte nur mit der hohen Oberflächenleitfähigkeit der Feststoffpartikel zu erklären, die

durch an der Oberfläche adsorbierte Ionen der ionischen Flüssigkeit hervorgerufen wird. In der Dispersion mit 15 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] wird mit 7  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei 2 kV/mm eine deutlich geringere Stromdichte gemessen. Das zeigt, dass durch Behandeln der Feststoffpartikel mit Ethanol die Oberflächenleitfähigkeit signifikant verändert wird. Obwohl die Konzentration an IL in der Dispersion nur 40 % niedriger liegt, reduziert sich die Stromdichte um 92 %, was einem nicht-linearen Verhalten entspricht. Ab einer elektrischen Feldstärke von 3 kV/mm sind in beiden Dispersionen unabhängig von der Konzentration an ionischer Flüssigkeit Durchschläge zu beobachten. Da Durchschläge ein Hinweis für im Siliconöl gelöste freie Ionen sind, müssen sich bei dieser Feldstärke Ionen von der Partikeloberfläche lösen.



**Abbildung 43.** Abhängigkeit der Stromdichte von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in AEROSIL<sup>®</sup> 200-haltigen Dispersionen bei einem Feststoffgehalt von 3,5 % (g/g). – 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; 25 °C.

Durch die Studien mit den AEROSIL<sup>®</sup> 200-haltigen Dispersionen konnte damit bewiesen werden, dass die Höhe der Stromdichte bei elektrorheologischen Messungen von der Oberflächenleitfähigkeit der Partikel bestimmt wird und diese abhängig von der Belegung der Partikeloberfläche mit ionischer Flüssigkeit ist.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich durch das Einlagern von [EMIM][BF<sub>4</sub>] in die Feststoffpartikel einer ursprünglich elektrorheologisch inaktiven Dispersion eine elektrorheologische Flüssigkeit herstellen lässt. Durch das Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes desorbieren die überwiegend in den Poren der Silica-Matrix lokalisierten Ionenpaare der ionischen Flüssigkeit von der Oberfläche, werden getrennt und in Richtung der

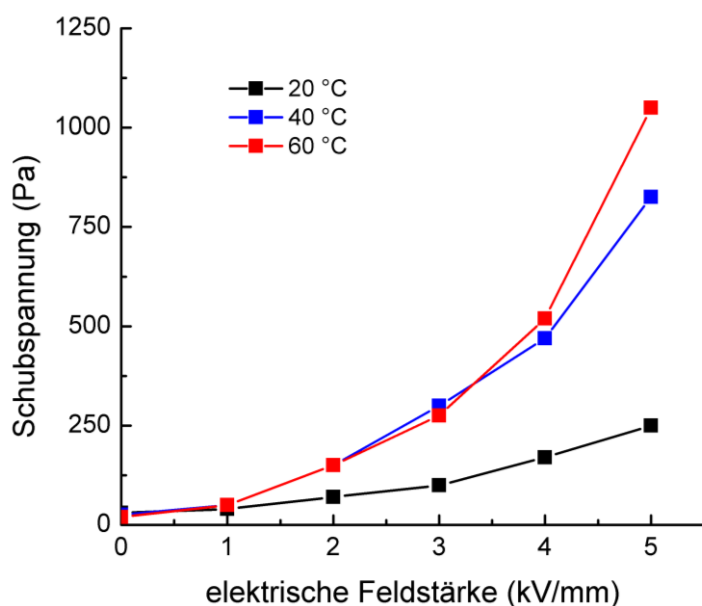
entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegt. Auf diese Weise werden die Feststoffpartikel polarisiert, ziehen sich gegenseitig an und lagern sich zu Ketten und Lamellen zusammen. Diese geordneten Strukturen erhöhen den Widerstand der Feststoffpartikel gegen eine äußere Scherbewegung und damit die Schubspannung. Die Größe der ER-Aktivität ist dabei von einer Vielzahl an Parametern abhängig, die sich dabei gegenseitig beeinflussen. Namentlich sind dies die elektrische Feldstärke, die Temperatur, die Konzentration an ionischer Flüssigkeit, der Feststoffgehalt und die Art des angelegten elektrischen Feldes. Tendenziell lassen sich folgende Aussagen über die Einflüsse der einzelnen Parameter auf die ER-Aktivität treffen. Mit zunehmender elektrischer Feldstärke steigen die Schubspannungen der Dispersionen an, wobei der Anstieg exponentiell erfolgt. Bei Gleichspannung liegt der Exponent zwischen 1,3 und 1,6 (25 °C) bzw. zwischen 0,9 und 1,2 (50 °C). Bei Wechselspannung beträgt der Exponent 1,0–1,7 (25 °C) bzw. 1,1–1,8 (50 °C). Damit folgen die ERF dem Leitfähigkeitsmodell und sind somit der Gruppe der dielektrischen ERF zuzuordnen (vgl. Kapitel 2.1.3.2). Gleichzeitig nehmen auch die Stromdichten in der Dispersion zu, was im Hinblick auf eine großtechnische Anwendung zu beachten ist. Weiterhin wird eine Mindestkonzentration an ionischer Flüssigkeit im System benötigt, da ansonsten der ER-Effekt zu gering ist. Ist die Konzentration der IL zu groß, bedingt dies eine Sättigung der Polarisation der Feststoffpartikel und damit keinen weiteren Anstieg der Schubspannung. Dagegen nimmt die Oberflächenleitfähigkeit der Partikel stetig zu und führt zu großen Stromdichten in der Dispersion. Es existiert ein optimaler Konzentrationsbereich der ionischen Flüssigkeit im System, indem die Schubspannung im elektrischen Feld mit zunehmender Konzentration ansteigt. Ein höherer Feststoffgehalt der Dispersion hat bei entsprechenden Konzentrationen der IL größere Schubspannungen im elektrischen Feld zur Folge. Der Einfluss der Temperatur und die Art des angelegten elektrischen Feldes korrelieren miteinander. Bei 25 °C sind die bei Gleichspannung erreichten Schubspannungen überwiegend größer als bei Wechselspannung. Ursache hierfür ist eine weniger effektive Polarisation der Feststoffpartikel im Wechselfeld. Die oszillierenden Ionen behindern sich durch die elektrostatische Abstoßung gleichnamiger Ladungen bei ihrer Bewegung in den Feststoffporen stärker, als wenn sie sich im Gleichspannungsfeld nur in eine Richtung bewegen. Bei 50 °C verhält es sich dagegen umgekehrt und die Schubspannungen bei Wechselspannung liegen höher. Hier kompensiert die größere kinetische Energie der Ionen das gegenseitige Behindern im Wechselfeld und die Polarisierung der Partikel wird effektiver als bei Gleichspannung, wo sich ein Sättigungseffekt einstellt. Bei anliegender Gleichspannung werden bei 25 °C überwiegend höhere Schubspannungen erreicht als bei

50 °C. Dies ist durch die höhere kinetische Energie der Feststoffpartikel und der Moleküle des Dispergiermittels zu erklären, die dadurch der Scherbewegung einen geringeren Widerstand bieten. Bei Wechsellspannung ist eine eindeutige Aussage über die Temperaturabhängigkeit der Schubspannung nicht möglich, da sich je nach Feststoffgehalt und Konzentration an ionischer Flüssigkeit die Zusammenhänge unterscheiden. Die im Rahmen dieser Arbeit mit den [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen ERF im elektrischen Feld maximal erreichte Schubspannung beträgt bei 25 °C und einer Scherrate von 1000 s<sup>-1</sup> ca. 3200 Pa.

Verglichen mit den bisher veröffentlichten elektrorheologischen Flüssigkeiten aus modifizierten Silica-Materialien (siehe Kapitel 2.1.4, Tabelle 1), zeigen die in dieser Arbeit beschriebenen [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen einen größeren Effekt. Dispersionen von modifizierten MCM-41 Partikeln in Siliconöl erfahren im elektrischen Feld bis 3 kV/mm maximal einen Anstieg der Schubspannung um den Faktor drei (25 °C, Gleichspannung). Die höchste absolute Schubspannung, die mit diesen Systemen erreicht werden kann, ist 600 Pa [Fan2010]. Dabei liegt der Feststoffgehalt der Partikel in der Dispersion allerdings bei nur 5 % (L/L). Mit Polyanilin modifizierte SBA-15 Partikel zeigen als Dispersion in Siliconöl bei einem FG von 5 % nur einen marginalen Anstieg der Schubspannung [Cho2002]. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen ERF erreichen mit Feststoffanteilen von 26 % (g/g) maximale Schubspannungen bis 1586 Pa (bei 3 kV/mm) bzw. 3210 Pa (bei 5 kV/mm). Dabei liegen die ER-Quotienten bei 19 (bei 3 kV/mm) bzw. bei 43 (bei 5 kV/mm). Da hier Ionen als elektrorheologisch aktive Additive anstelle von Polymeren eingesetzt werden, sind die Stromdichten jedoch mit bis zu 47 μA/cm<sup>2</sup> deutlich höher. Allerdings ist ein Vergleich der Leistungsfähigkeit mit elektrorheologischen Flüssigkeiten aus der Literatur schwierig, da es für die Messung der elektrorheologischen Aktivität noch keine nationale und internationale Norm gibt. Dieses Problem wurde bereits 1994 in Fachkreisen angesprochen und konnte bis heute nicht gelöst werden [Wei1994]. So bleibt es den einzelnen Forschungsgruppen überlassen, welche Messanordnung sie für ihre Versuche verwenden und bei welchen Parametern (Scherrate, Zeit des angelegten Feldes, etc.) sie diese durchführen. Zudem geben einige Gruppen die Schubspannungen bei bestimmten Scherraten an, während der Großteil der Artikel die Fließgrenze bei verschiedenen Feldstärken nennt. Zum Bestimmen der Fließgrenze sind aber zwei verschiedene Methoden möglich, die nicht immer zum selben Ergebnis führen [Mez2006]. Ohne eine allgemein gültige Norm wird dieses Problem weiter bestehen bleiben.

Ein experimenteller Vergleich mit kommerziell erhältlichen ERF wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Alternativ kann an dieser Stelle aus der Dissertation von Steffen

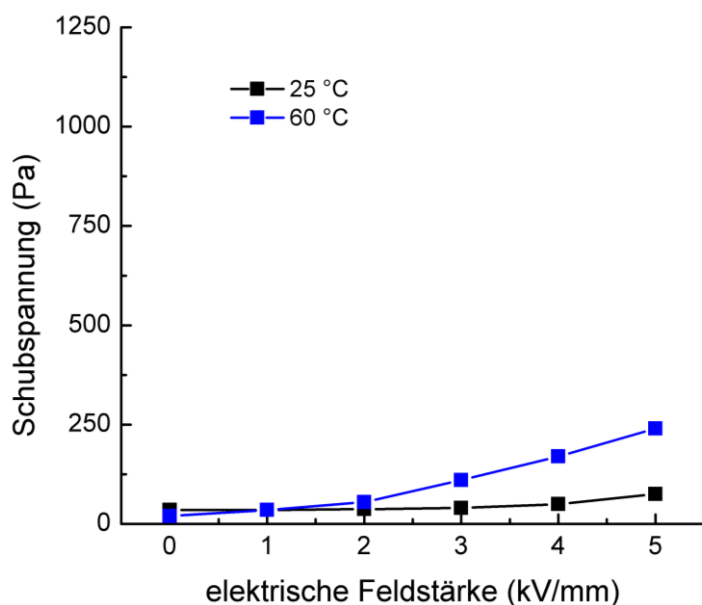
Schneider zitiert werden, der sich mit der Charakterisierung von kommerziell erhältlichen elektrorheologischen Suspensionen beschäftigte [Sch2007]. Es handelt sich dabei um zwei ERF der BAYER AG (RHEOBAY V.P. Al 3565, RHEOBAY V.P. Al 3566) und eine ERF der Neue Materialien Würzburg GmbH (NMW ERF44). Die beiden Produkte der BAYER AG wurden mittlerweile vom Markt genommen, die ERF der Neue Materialien Würzburg GmbH befand sich 2007 noch im Versuchsstadium. Aufgebaut sind alle drei Systeme aus Dispersion von Polyurethanpartikeln in Siliconöl, wobei in der Polymermatrix LiCl (RHEOBAY Al 3565, NMW ERF44) bzw. ZnCl<sub>2</sub> (RHEOBAY Al 3566) eingelagert ist. Die Versuche wurden bei anliegender sinusförmiger Wechselspannung mit einer Frequenz von 100 Hz durchgeführt. Allerdings betragen die Scherrate im Unterschied zu dieser Doktorarbeit  $650 \text{ s}^{-1}$  und der Spaltabstand im koaxialen Rotationsrheometer 2 mm. Auch war der genaue Feststoffgehalt in der Dispersion unbekannt. In den Abbildungen 44–46 ist die Schubspannung in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für die drei kommerziellen ERF dargestellt. Auf den ersten Blick verhalten sich diese ERF wie die in dieser Arbeit beschriebenen Dispersionen, da mit zunehmender Feldstärke die Schubspannung ansteigt. Dabei erfolgt der Anstieg der Schubspannung hier proportional zu  $E^{1-2}$ , was ebenso bei den [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen ERF beobachtet wurde. Die Größenordnung des Anstiegs ist dabei abhängig von der Temperatur und der Zusammensetzung der Dispersion.



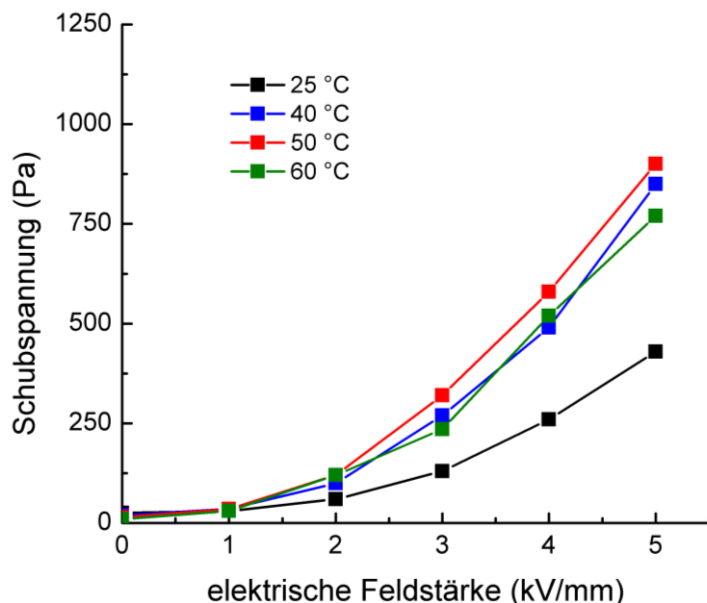
**Abbildung 44.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für RHEOBAY Al 3565 (enthalten in [Sch2007]). –  $650 \text{ s}^{-1}$ ; Wechselspannung.



Bei 25 °C werden von den kommerziellen ERF lediglich maximal 430 Pa (NMW ERF44) erreicht. Dieser Wert liegt deutlich unter den 2750 Pa, die bei [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen ERF dieser Arbeit gemessen werden. Allerdings ist die vergleichsweise niedrigere Scherrate nicht zu vernachlässigen, da höhere Scherraten auch zu höheren Schubspannungen führen würden. Die beiden ERF der BAYER AG sind bei 25 °C weniger effizient als NMW ERF44. Größere ER-Effekte zeigen alle kommerziellen ERF bei zunehmender Temperatur, was deren entscheidenden Einfluss unterstreicht. Die beiden LiCl-haltigen ERF (RHEOBAY Al 3565 und NMW ERF44) haben bei 60 °C die größte ER-Aktivität, während die ERF mit ZnCl<sub>2</sub> (RHEOBAY Al 3566) erst bei 120 °C ihre maximale Leistungsfähigkeit erreicht (Daten aus Übersichtsründen nicht gezeigt). In ER-Quotienten ausgedrückt bedeutet dies Werte bei 5 kV/mm Wechselspannung von 53 (RHEOBAY Al 3565, 60 °C), 12 (RHEOBAY Al 3566, 60 °C) und 77 (NMW ERF44, 60 °C). Zumindest diesbezüglich sind die kommerziellen ERF den [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Systemen überlegen, deren ER-Quotienten bei 50 °C meist unter 20 liegen. Insgesamt ist die Leistungsfähigkeit der in dieser Arbeit beschriebenen ERF mit handelsüblichen ERF vergleichbar. Im Bezug auf die in den kommerziellen ERF fließenden Ströme kann aufgrund fehlender Angaben keine Aussage getroffen werden. Zu erwarten ist jedoch, dass diese niedriger als die der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen sind.



**Abbildung 45.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für RHEOBAY Al 3566 (enthalten in [Sch2007]). – 650 s<sup>-1</sup>; Wechselspannung.



**Abbildung 46.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Temperatur für NMW ERF44 (enthalten in [Sch2007]). –  $650 \text{ s}^{-1}$ ; Wechselspannung.

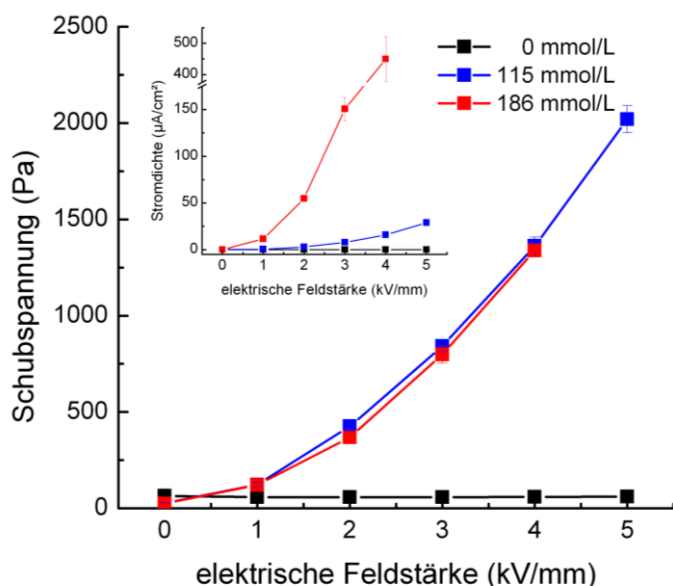
Weil die Ansatzgröße bereits ohne angelegtes elektrisches Feld einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften der Dispersionen hat (vgl. Kapitel 4.4.2, S. 89), soll deren Einfluss auf die elektrorheologische Aktivität nicht im Detail beschrieben werden. Prinzipiell kann die ER-Aktivität der Standardansätze nicht ohne weiteres auf größere Maßstäbe übertragen werden.

Im nächsten Kapitel wird die elektrorheologische Aktivität von Dispersionen beschrieben, die [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] enthalten.

### 4.5.3 Elektrorheologische Eigenschaften der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen

Obwohl weniger Systeme mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] modifizierten SBA-15 Partikeln untersucht wurden als mit [EMIM][BF<sub>4</sub>], lassen sich daraus Rückschlüsse auf die elektrorheologischen Eigenschaften dieser Dispersionen ziehen.

Zuerst soll das Verhalten bei Gleichspannung und 25 °C beschrieben werden. In Abbildung 47 sind die Schubspannung und die Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) und verschiedener Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] gezeigt.



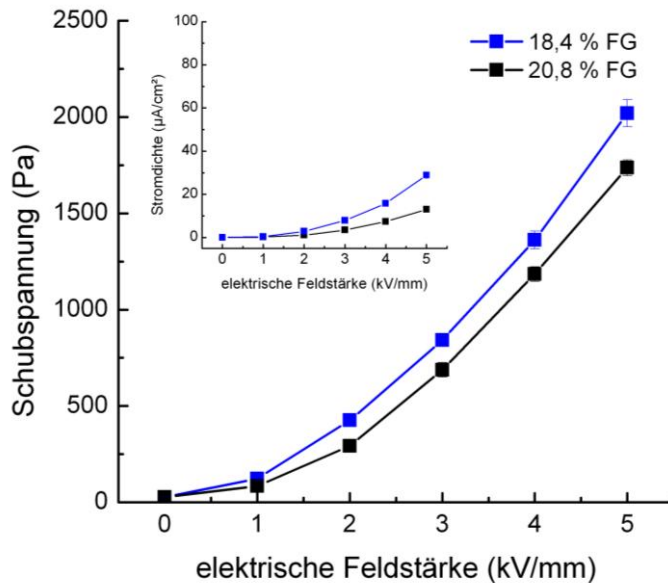
**Abbildung 47.** Abhängigkeit der Schubspannung und Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] für Dispersionen mit 18,4 % (g/g) FG. – 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; 25 °C.

Analog zum Verhalten der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen zeigen auch die Systeme mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] im elektrischen Feld eine deutliche Zunahme der Schubspannung aufgrund der im System vorliegenden IL. Der in der Dispersion ablaufende Vorgang beim Anlegen von Gleichspannung ist analog zum System mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] (vgl. Kapitel 4.5.2, S. 101). Die in den Feststoffpartikeln enthaltenen Ionen der IL werden durch das angelegte elektrische Feld und die damit auf sie wirkenden Kräfte jeweils in Richtung der entgegengesetzt geladenen Elektrode beschleunigt. Dadurch ändert sich die Ladungsverteilung in den SBA-15 Partikeln, sie werden polarisiert und erfahren untereinander eine stärkere Anziehungskraft. Die Partikel lagern sich zu Lamellen zusammen, die durch Reibungskräfte an den Elektroden und untereinander den Widerstand gegen die Scherbewegung erhöhen. Als Resultat wird bei gleicher Scherrate eine größere Schubspannung gemessen. Der Unterschied im Vergleich zu den [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen liegt im Anion der IL. Das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ist deutlich

größer als das  $[\text{BF}_4]^-$ -Ion (vgl. Kapitel 4.2.1, Tabelle 4) und wird über eine Wasserstoffbrücke zwischen dem Sauerstoffanion und dem Proton der Silanolgruppe an die SBA-15 Matrix gebunden. Wie sich diese Unterschiede im Detail auf das elektrorheologische Verhalten auswirken, wird in Kapitel 4.5.6 diskutiert. Faktisch nimmt die Schubspannung der Dispersionen im untersuchten Bereich mit ansteigender elektrischer Feldstärke proportional zu  $E^{1,7}$  (für 115 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ ) bzw.  $E^{1,8}$  (für 186 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ ) zu. Sie ist dabei unabhängig von der Konzentration an ionischer Flüssigkeit, was für eine Sättigung der Polarisierung in der Dispersion und damit der erreichten Schubspannung bei hohen Konzentrationen an IL spricht. Bei 5 kV/mm wird eine Schubspannung von 2020 Pa erreicht, was einen ER-Quotienten von 75 bedeutet. Jedoch unterscheiden sich die beiden Dispersionen deutlich in den Stromdichten. Während sie im System mit 115 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  bei 5 kV/mm  $29 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  beträgt, liegt sie in der Dispersion mit 186 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  mit  $450 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  bei 4 kV/mm so hoch, dass die Versuche abgebrochen werden müssen. Analog zu den Dispersionen mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  ist hier die Oberflächenleitfähigkeit der Feststoffpartikel zu groß, da durch die Ionenbewegung in den Poren immer mehr Ladungsträger an die bereits mit Ionen belegte äußere Partikeloberfläche gelangen. Jedoch werden von der Dispersion mit 115 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  vergleichbare Schubspannungen erreicht, wobei die Stromdichte in einem tolerierbaren Bereich liegt.

Der Einfluss des Feststoffgehaltes auf die im elektrischen Feld erhaltenen Schubspannungen wurde anhand einer Dispersion mit 20,8 % (g/g) FG und einer Konzentration von 124 mmol/L an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  untersucht. Die im elektrischen Feld gemessenen Schubspannungen und Stromdichten in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und dem Feststoffgehalt sind in Abbildung 48 gezeigt. Ein Steigern des Feststoffgehaltes um 2,4 Massenprozentpunkte führt bei vergleichbarer Konzentration an  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  nicht zu höheren Schubspannungen im elektrischen Feld. Die bei 5 kV/mm erreichte Schubspannung liegt mit 1737 Pa um fast 300 Pa niedriger als bei der Dispersion mit 18,4 % (g/g) FG. Somit besitzt der ER-Quotient lediglich den Wert 65. Allerdings sind hier die Stromdichten bei 5 kV/mm mit  $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  um mehr als die Hälfte niedriger, was in dieser Höhe außergewöhnlich ist. Daraus ergeben sich Rückschlüsse auf die Verteilung der Ladungsträger. Bei der Dispersion mit höherem Feststoffgehalt müssen weniger Ionen auf der äußeren Partikeloberfläche und damit mehr Ionen in den Poren der SBA-15 Matrix vorhanden sein. Das beeinflusst das Verhalten der Dispersionen im elektrischen Feld entscheidend. Beide Dispersionen zeigen jedoch einen exponentiellen Anstieg der Schubspannung mit

zunehmender elektrischer Feldstärke, wobei für die Dispersion mit 18,4 % (g/g) Feststoffgehalt  $\tau \sim E^{1,7}$  und für die Dispersion mit 20,8 % (g/g) FG  $\tau \sim E^{1,9}$  ist.



**Abbildung 48.** Abhängigkeit der Schubspannung und der Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und dem Feststoffgehalt der Dispersion für ERF mit ca. 120 mmol/L an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>],  $\omega = 1000 \text{ s}^{-1}$ ; Gleichspannung; 25 °C.

Neben den Studien bei Gleichspannung wurde das elektrorheologische Verhalten der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen auch bei Wechselspannung untersucht. In Tabelle 22 sind die Schubspannungen bei 5 kV/mm und die ER-Quotienten in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt und der Konzentration an IL in der Dispersion zusammengefasst.

**Tabelle 22.** Abhängigkeit der Schubspannung und des ER-Quotienten von der Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] in der Dispersion und dem Feststoffgehalt bei 25 °C und angelegter Wechselspannung. – Scherrate  $1000 \text{ s}^{-1}$ ; mit „\*“ gekennzeichnete Werte bei 3 kV/mm.

Feststoffgehalt der Dispersion (% (g/g))	Konzentration an [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ] (mmol/L)	Schubspannung ohne elektrisches Feld (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)	ER-Quotient
18,4	115	27 ± 2	1557 ± 42	58
18,4	186	25 ± 2	*917 ± 46	*37
20,8	124	27 ± 2	1118 ± 26	41

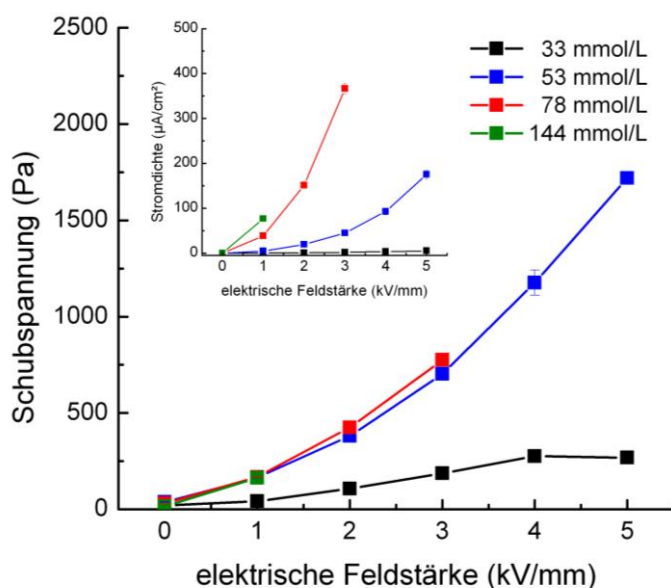
Verglichen mit den Systemen bei Gleichspannung, weisen die Dispersionen mit einer Konzentration an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] von ca. 120 mmol/L bei Wechselspannung und 5 kV/mm deutlich niedrigere Schubspannungen auf. Der Zusammenhalt der Feststoffpartikel untereinander in den Lamellen muss somit schwächer als bei Gleichspannung sein, was auf eine schwächere Polarisation der Partikel zurückzuführen ist. Dieses Phänomen ist bereits in

Kapitel 4.5.2 für Dispersionen mit ausreichend hohen Konzentrationen an [EMIM][BF<sub>4</sub>] beschrieben. Die oszillierenden Ionen behindern sich bei ihrer Bewegung in den Poren gegenseitig und ergeben eine insgesamt schwächer Polarisierung der SBA-15 Partikel. Die Dispersion mit einem geringeren Feststoffgehalt zeigt bei ähnlicher Konzentration an ionischer Flüssigkeit auch bei Wechselspannung das bessere ER-Verhalten. Hier spielt die bereits bei Gleichspannung beobachtete größere Anzahl der Ionen an der äußeren Partikeloberfläche eine entscheidende Rolle. Bei der Dispersion mit 186 mmol/L an [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] müssen die Versuche wegen zu hoher Ströme bereits bei 4 kV/mm abgebrochen werden. Bis zu dieser Feldstärke besitzen die Schubspannungen jedoch größere Werte als bei Gleichspannung, was gegen den beobachteten Trend spricht. Ein Grund hierfür können die hohen Ströme in der ERF sein, die den Aufbau der Dispersion an sich und damit deren elektrorheologische Aktivität entscheidend verändern. Die Schubspannung steigt für die Dispersionen mit 18,4 % (g/g) Feststoffgehalt mit  $\tau \sim E^{1,7}$  und für die Dispersion mit 20,8 % FG mit  $\tau \sim E^{1,9}$  an. Analog zum Verhalten bei Gleichspannung liegt für diese ERF eine fast quadratische Abhängigkeit zwischen Schubspannung und elektrischer Feldstärke vor. Der Einfluss der Temperatur auf das elektrorheologische Verhalten der Dispersionen wurde nicht untersucht.

Festzuhalten bleibt, dass die ER-Aktivität der untersuchten [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen von der elektrischen Feldstärke, der Art des elektrischen Feldes und vom Feststoffgehalt beeinflusst wird. Die Schubspannung steigt für alle Dispersionen unabhängig von der Art der anliegenden Spannung nahezu mit  $E^2$  an, was dem Zusammenhang aus dem Polarisationsmodell entspricht (vgl. Kapitel 2.1.3.2). Damit verhalten sich diese elektrorheologischen Flüssigkeiten wie dielektrische ERF. Ein Erhöhen des Feststoffgehaltes von 18,4 % (g/g) auf 20,8 % (g/g) verringert die ER-Aktivität im untersuchten Bereich, wobei sich die Dispersionen offensichtlich in ihrer Oberflächenladung unterscheiden. Bei Gleichspannung sind die in den Partikeln verursachten Polarisationsprozesse effektiver als bei Wechselspannung, wodurch ein besseres ER-Verhalten erzielt wird. Die Konzentration an ionischer Flüssigkeit hat dagegen im untersuchten Bereich nur bei Wechselspannung Einfluss auf die erreichten Schubspannungen, was allerdings ein Effekt der enorm hohen Ströme in der Dispersion ist.

#### 4.5.4 Elektrorheologische Eigenschaften der [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen

Das elektrorheologische Verhalten der Dispersionen mit [EMIM][BTI] wurde in Abhängigkeit von der Art des angelegten elektrischen Feldes, der Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Dispersion und der angelegten elektrischen Feldstärke untersucht. Alle Dispersionen besitzen einen Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g). In Abbildung 49 sind die Schubspannung und die Stromdichte in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an IL bei angelegter Gleichspannung dargestellt.

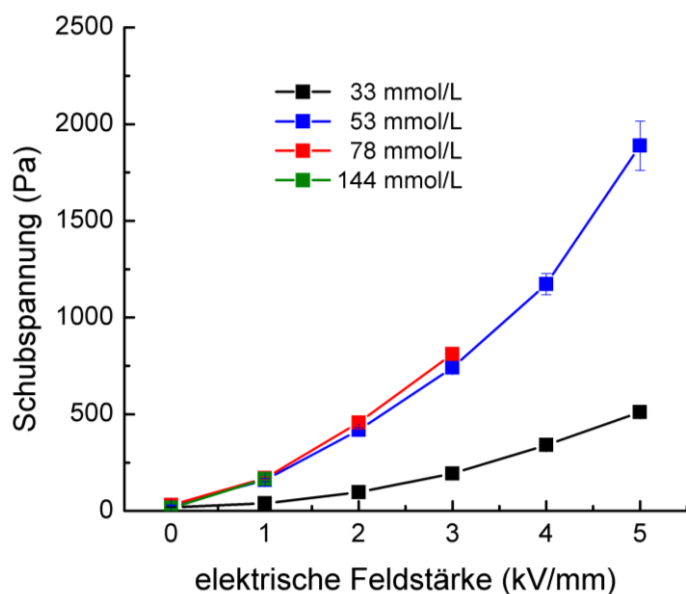


**Abbildung 49.** Abhängigkeit der Schubspannung und der Stromdichte (kleiner Graph) von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BTI] für Dispersionen mit 18,4 % (g/g) FG. – 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; 25 °C.

Auch bei den Dispersionen mit [EMIM][BTI] führt die im System vorhandene ionische Flüssigkeit grundsätzlich zu erhöhten Schubspannungen im elektrischen Feld. Ohne deren Anwesenheit ist die Polarisation der SBA-15 Partikel im elektrischen Feld zu gering, um Lamellen zu bilden und damit einen höheren Widerstand gegen die Scherbewegung zu bewirken. Prinzipiell steigt die Schubspannung der [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen exponentiell mit zunehmender elektrischer Feldstärke an. Dabei liegt die Zunahme von  $\tau$  je nach Konzentration an [EMIM][BTI] zwischen  $E^{1,4}$  und  $E^{1,7}$ . Die erreichten Schubspannungen sind allerdings nur innerhalb eines bestimmten Bereichs von der Konzentration an [EMIM][BTI] in der Dispersion abhängig. So wird für eine Dispersion mit 33 mmol/L an [EMIM][BTI] bei 5 kV/mm eine Schubspannung von 268 Pa gemessen, was einen Anstieg um den Faktor 13 im Vergleich zum feldfreien Zustand bedeutet. Die Stromdichte, die durch Ionen an der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel hervorgerufen wird, beträgt 5,1 µA/cm<sup>2</sup>. Bei einer Konzentration an [EMIM][BTI] in der Dispersion von 53 mmol/L

steigt die Schubspannung bei 5 kV/mm bis auf 1720 Pa an. Das entspricht einem ER-Quotienten von 45, wobei die Stromdichte bei maximaler elektrischer Feldstärke 175,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  beträgt. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Konzentration an IL in der Dispersion ist dieser hohe Wert außergewöhnlich und bedeutet, dass auf der äußeren Partikeloberfläche mehr Ionen und damit Ladungsträger adsorbiert sind als bei der ERF mit 33 mmol/L an [EMIM][BTI]. Bei den Dispersionen, die größere Konzentrationen an [EMIM][BTI] enthalten, sind die Stromdichten noch stärker erhöht. In der Dispersion mit 78 mmol/L an [EMIM][BTI] liegen die Stromdichten ab 4 kV/mm so hoch, dass nicht weiter gemessen werden kann. Bei 3 kV/mm wird eine Stromdichte von 366,3  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  erreicht. Bei einer Konzentration von 144 mmol/L erfolgt der Abbruch aufgrund zu hoher Stromdichten bereits bei 2 kV/mm. Die Schubspannungen der Dispersionen mit einer Konzentration an [EMIM][BTI] über 50 mmol/L unterscheiden sich dagegen – soweit überhaupt messbar – nicht signifikant. Die durch die Ionen hervorgerufene Polarisierung der Feststoffpartikel unterliegt einem Sättigungseffekt, während die Oberflächenleitfähigkeit weiter ansteigt. Unbeachtet von den hohen Stromdichten werden mit einer relativ geringen Konzentration an [EMIM][BTI] vergleichsweise hohe Schubspannungen erreicht.

Die Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BTI] in der Dispersion bei angelegter Wechselspannung ist in Abbildung 50 gezeigt.



**Abbildung 50.** Abhängigkeit der Schubspannung von der elektrischen Feldstärke und der Konzentration an [EMIM][BTI] für Dispersionen mit 18,4 % (g/g) FG. – 1000  $\text{s}^{-1}$ ; Wechselspannung; 25 °C.



Auf den ersten Blick ist der elektrorheologische Effekt der Dispersionen mit [EMIM][BTI] unabhängig von der Art des elektrischen Feldes, da der Verlauf der Schubspannung mit zunehmender Feldstärke dem bei Gleichspannung ähnelt (vgl. Abbildung 49). Auch hier zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit der beiden Größen, wobei die Exponenten zwischen 1,4 und 1,8 liegen. Tatsächlich sind die bei Wechselfeld gemessenen Schubspannungen höher als bei Gleichspannung. So erreicht die Dispersion mit 33 mmol/L an [EMIM][BTI] mit 511 Pa bei 5 kV/mm beinahe die doppelte Schubspannung im Vergleich zu den Messungen bei Gleichspannung. Der ER-Quotient liegt demnach mit 24 auch fast doppelt so hoch. Die im elektrischen Feld oszillierenden Ionen bewirken hier eine größere Polarisation der Feststoffpartikel als bei anliegender Gleichspannung. Dadurch erfahren die SBA-15 Partikel untereinander stärkere attraktive Wechselwirkungen und bilden somit stabilere Lamellen, die höhere Widerstände gegen die Scherbewegung verursachen. Auch für die Dispersion mit 53 mmol/L wird bei maximaler elektrischer Feldstärke mit 1888 Pa eine um 170 Pa höhere Schubspannung als bei Gleichspannung ermittelt. Somit liegt der ER-Quotient bei 50. Die beiden Dispersionen mit einer Konzentration an [EMIM][BTI] von mehr als 53 mmol/L können aufgrund zu hoher Stromdichten nicht vollständig untersucht werden. Bis zum jeweiligen Abbruch sind die erreichten Schubspannungen nur geringfügig größer als bei Gleichspannung. Somit kann bei Wechselfeld ab einer Konzentration von 53 mmol/L an IL in der Dispersion ebenfalls von einer Sättigung der Partikelpolarisation und damit der Schubspannung gesprochen werden.

Bei den hergestellten [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen werden mit vergleichsweise niedrigen Konzentrationen an ionischer Flüssigkeit hohe Schubspannungen im elektrischen Feld erreicht. Sie sind exponentiell abhängig von der elektrischen Feldstärke ( $\tau \sim E^{1,4-1,8}$ ) und bis zu einem gewissen Grad auch von der Konzentration an [EMIM][BTI]. Somit sind auch die [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen in die Gruppe der dielektrischen ERF einzuordnen und der Zusammenhang zwischen elektrischer Feldstärke und Schubspannung kann anhand des Leitfähigkeitsmodells beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.1.3.2). Im Bezug auf die Art des angelegten elektrischen Feldes liegen die resultierenden Schubspannungen bei Wechselfeld höher als bei Gleichspannung, weil die Polarisation der Feststoffpartikel durch die Ionen des [EMIM][BTI] dort effektiver ist. Allerdings weisen die Dispersionen große Stromdichten im elektrischen Feld auf, welche durch die hohe Oberflächenleitfähigkeit der modifizierten Feststoffpartikel verursacht werden. Bei den ERF mit den anderen ionischen Flüssigkeiten tritt eine derart ausgeprägte Zunahme der Stromdichte bei vergleichbaren Konzentrationen nicht auf. Dabei sind die Ionen unabhängig von der verwendeten ionischen

Flüssigkeit vor dem Dispergieren in Siliconöl in der porösen Matrix der Feststoffpartikel näherungsweise identisch verteilt. Sie befinden sich überwiegend innerhalb der Mesoporen des SBA-15 und teilweise auf der äußeren Partikeloberfläche, was durch Stickstoffsorptionsmessungen belegt wurde (vgl. Kapitel 4.2.3–4.2.5). Laut den rheologischen Untersuchungen nach dem Dispergieren der Feststoffpartikel in Siliconöl ändert sich an der Verteilung der Ionen im Feststoff kaum etwas. Alleine die unterschiedliche Größe der an der äußeren Oberfläche adsorbierten Anionen beeinflusst die Wechselwirkung der Partikel untereinander entscheidend: je größer das Anion, desto geringer ist die bei einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  und vergleichbaren Konzentrationen an ionischer Flüssigkeit ermittelte Schubspannung (vgl. Kapitel 4.4.4). Eine Erklärung für die außergewöhnlich hohen Stromdichten bei [EMIM][BTI]-haltigen ERF liefert dies jedoch nicht. Die elektrische Leitfähigkeit von reinem [EMIM][BTI] liegt mit  $9,1 \text{ mS/cm}$  deutlich niedriger als für [EMIM][BF<sub>4</sub>] ( $16,3 \text{ mS/cm}$ ; vgl. Kapitel 4.2.1, Tabelle 3). Daher wären für [EMIM][BF<sub>4</sub>]-modifizierte Partikel höhere Stromdichten zu erwarten als bei [EMIM][BTI]-modifizierten Partikeln, sollten diese direkt aus der elektrischen Leitfähigkeit der einzelnen IL abgeleitet werden können. Genau dies ist jedoch nicht der Fall, weshalb es eine andere Ursache für diese Tatsache geben muss. Ein möglicher Grund für die unterschiedlichen Oberflächenleitfähigkeiten kann aus den Bindungsverhältnissen zwischen SBA-15 Matrix und ionischer Flüssigkeit abgeleitet werden. Wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, ist das [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den negativ polarisierten Fluoratomen und den Silanolgruppen des SBA-15 an die Feststoffmatrix gebunden. Gleiches gilt auch für das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion (Wasserstoffbrücke zwischen dem negativ geladenen Sauerstoffatom des Anions und den Silanolgruppen des SBA-15) und das [BTI]<sup>-</sup>-Ion (Wasserstoffbrücke zwischen dem negativ geladenen Stickstoffatom des Anions und der Silanolgruppe des SBA-15). Für den Zusammenhalt von Anion und Kation der ionischen Flüssigkeit sind die zwischen ihnen wirkenden Coulomb-Kräfte verantwortlich. Wird ein elektrisches Feld an die Dispersion aus modifizierten Feststoffpartikeln in Siliconöl angelegt, erfahren die adsorbierten Ionen der IL eine Kraft, die sie in unterschiedliche Richtungen beschleunigt. Damit sich die Ionen in Richtung der Feldlinien bewegen können, muss zunächst die Wasserstoffbrücke zwischen dem Anion und der SBA-15 Matrix überwunden werden. Dies geschieht umso leichter, je niedriger der Energiebetrag der jeweiligen Bindung ist. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem [BTI]<sup>-</sup>-Ion und dem SBA-15, löst sich dieses schneller von der Matrix als das [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion. Die stärkste Bindung besteht zwischen dem [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion und der Silica-Matrix, weshalb hier am meisten

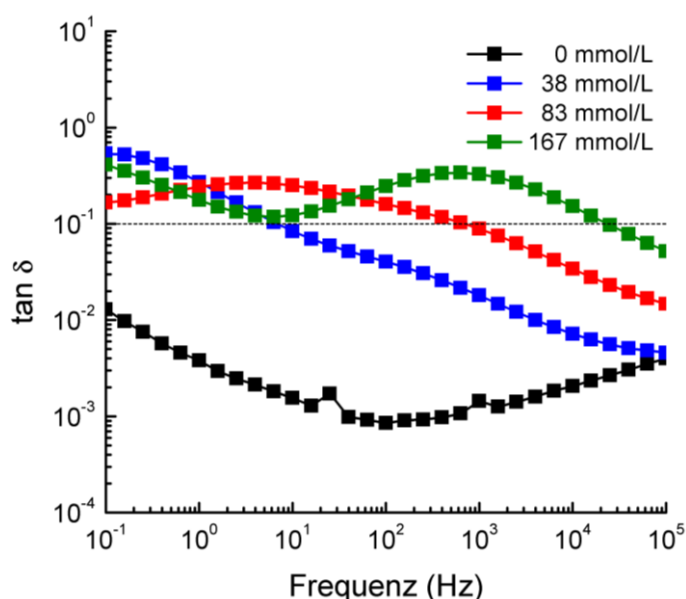
Energie zum Überwinden der attraktiven Wechselwirkung aufgewendet werden muss. Sind die Ionen von der Silica-Oberfläche gelöst, liegen sie in gepaarter Form im Siliconöl vor. Das Ionenpaar muss erst getrennt werden, damit sich die Ionen zu der jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegen können. Die dazu aufzubringende Energie korreliert mit der Größe der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen. Bei [EMIM][BTI] sind die Coulomb-Kräfte aufgrund der diffusen Ladungsverteilung im Anion und dessen Größe gering, wie Deetlefs et al. aus Neutronenbeugungsexperimenten ableiteten [Dee2006]. Für [EMIM][BF<sub>4</sub>] leiteten Matsumoto et al. aus der Kristallstruktur starke Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ionen ab, während sie den zwischen ihnen wirkenden Wasserstoffbrückenbindungen einen schwächeren Beitrag zuordneten [Mat2006]. Zwar konnten für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] keine exakten Angaben über die Größe der Coulomb-Kräfte in der Literatur gefunden werden. Aus der Größe des [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions, das deutlich größer als das [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ist (vgl. Kapitel 4.2.1), und der diffusen Verteilung der negativen Ladung auf drei Sauerstoffatome kann geschlossen werden, dass die Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen bei [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] geringer sind als bei [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Damit muss bei [EMIM][BF<sub>4</sub>] mehr Energie aufgewendet werden als bei [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], um die Ionen voneinander zu trennen. Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass bei mit [EMIM][BTI] modifizierten Silica-Partikeln die Ionen am leichtesten von der Matrix entfernt und die Ionenpaare am schnellsten voneinander getrennt werden können. Damit liegen isolierte Ladungsträger im Dispergiermedium vor, die die Stromdichte in der Dispersion erhöhen. Bei den beiden anderen Systemen liegt die Anzahl der isolierten Ladungsträger aufgrund der stärkeren Wechselwirkungen der Ionen mit der Silica-Matrix und der größeren Coulomb-Kräfte zwischen den Ionen deutlich niedriger. Somit können die außergewöhnlich hohen Stromdichten der [EMIM][BTI]-haltigen ERF im elektrischen Feld erklärt werden. Diese verhindern jedoch deren Einsatz in kommerziellen Systemen. Aufgrund dessen konnte auch die Temperaturabhängigkeit der ER-Aktivität nicht untersucht werden.

Nachdem die ER-Effekte der Dispersionen, die verschiedene IL enthalten, beschrieben wurden, soll im folgenden Kapitel die Ursache des Effekts erörtert werden.

#### 4.5.5 Ursache des elektrorheologischen Effekts

Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben, kann der Grund für die ER-Aktivität von Dispersionen mit Hilfe der Impedanzspektroskopie ermittelt werden. Die erhaltenen Spektren geben Hinweise auf den genauen Mechanismus, der den ER-Effekt hervorruft. In diesem Kapitel wird dies am Beispiel der [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen erläutert.

In Abbildung 51 ist der dielektrische Verlustfaktor  $\tan \delta$  bei 25 °C in Abhängigkeit von der Frequenz und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g) aufgetragen.



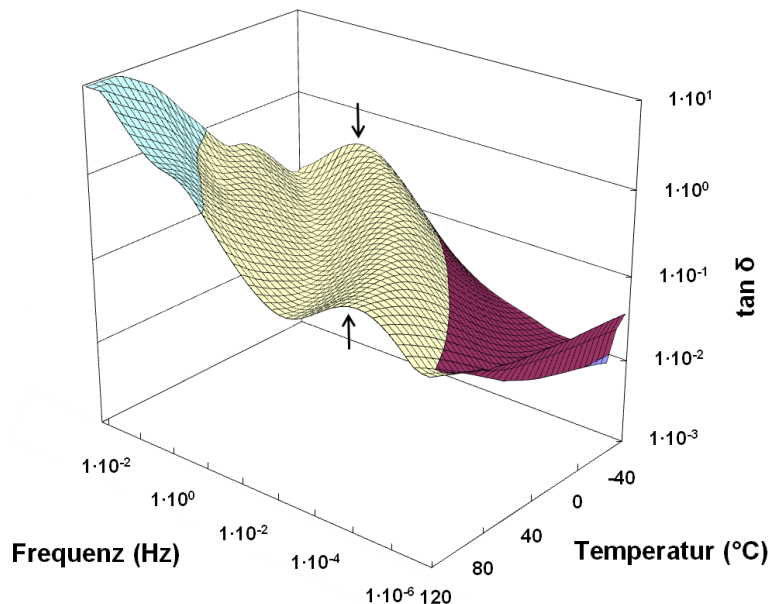
**Abbildung 51.** Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  von der Frequenz der angelegten Wechselspannung und der Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 20,8 % (g/g). – 25 °C; aus theoretischen Betrachtungen abgeleiteter Mindestwert für die ER-Aktivität ( $\tan \delta = 0,1$ ) mit gestrichelter Linie gekennzeichnet.

Aus theoretischen Studien über den ER-Effekt stammt die Erkenntnis, dass Dispersionen einen großen ER-Effekt zeigen, wenn  $\tan \delta > 0,1$  ist und in einem Frequenzbereich zwischen  $10^2$  Hz und  $10^5$  Hz ein Maximum aufweist [Hao1999]. Auf Basis dieser Bedingung lassen sich die aus den Impedanzmessungen erhaltenen Werte von  $\tan \delta$  einordnen. Für die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-freie Dispersion liegt  $\tan \delta$  im untersuchten Frequenzbereich bei Werten unter 0,01 und besitzt nur ein lokales Minimum. Somit sollte sie keine ER-Aktivität zeigen, was mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt (vgl. Kapitel 4.5.2). Die Dispersionen mit ionischer Flüssigkeit haben hingegen alle deutlich höhere dielektrische Verlustfaktoren und zusätzlich auch lokale Maxima von  $\tan \delta$ . Theoretisch sollten sie damit ER-aktiv sein, was auch experimentell zutrifft. Mit zunehmender Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion wird der ER-Effekt immer deutlicher. Besitzt  $\tan \delta$  ein lokales Maximum, dann ist

auch der Imaginärteil der relativen Permittivität  $\epsilon''$  bei dieser Frequenz maximal. Mit zunehmender Konzentration an IL wird das Maximum von  $\tan \delta$  zu höheren Frequenzen verschoben. Die jeweilige Frequenz gibt die Relaxationsfrequenz des ablaufenden Polarisationsprozesses an. Da im betrachteten Frequenzbereich nur Grenzflächenpolarisationsprozesse in den Partikeln angeregt werden können, müssen diese die Ursache für den ER-Effekt der Dispersionen mit ionischen Flüssigkeiten sein. Die Ionen der ionischen Flüssigkeit sind über Wasserstoffbrückenbindungen an die Oberfläche der SBA-15 Partikel gebunden und befinden sich damit an der Grenzfläche zwischen Feststoffpartikeln und dem Dispergiermittel. Diese Bindungssituation liegt sowohl in den Poren als auch auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel vor (vgl. Kapitel 4.4.2–4.4.4). Bei Anlegen eines elektrischen Feldes – egal ob dies mit Gleich- oder Wechselspannung erzeugt wird – führen die auf die Ionen wirkenden Feldkräfte zu einer Änderung der Ladungsverteilung in den Poren bzw. auf der äußeren Oberfläche der Partikel. Die derart polarisierten Partikel wechselwirken stärker miteinander und bilden damit geordnete Strukturen aus. Befindet sich das System in Ruhe, entstehen Ketten aus Feststoffpartikeln. Bei Scheren des Systems ordnen sich die Partikel zu Lamellen an. Damit erhöht sich der Widerstand der Dispersion gegen eine äußere Kraft (z. B. Scherkraft), was sich anhand von steigenden Schubspannungen äußert. Wird das elektrische Feld durch Wechselspannung erzeugt, ändert sich die Richtung der Feldlinien kontinuierlich. Daher werden die Ionen gezwungen, sich ständig entgegengesetzt auszurichten. Je nach Beschaffenheit des Systems zeigen die Partikel verschiedene Polarisationszeiten. Je schneller sie polarisiert werden können, desto größer ist die Relaxationsfrequenz. Ein Verschieben der Relaxationsfrequenz zu höheren Werten bei zunehmender Konzentration an ionischer Flüssigkeit und damit zunehmender Leitfähigkeit der Partikel bedeutet, dass die Relaxationszeiten der Grenzflächenpolarisation abnehmen. Dieser Zusammenhang ist bereits in der Literatur beschrieben [Hao2005]. Auch die Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt und unterschiedlichen Konzentrationen an [EMIM][BF<sub>4</sub>] zeigen vergleichbare Impedanzspektren (Daten nicht gezeigt).

Neben den Studien bei 25 °C wurden auch temperaturabhängige Impedanzspektren aufgenommen. In Abbildung 52 ist der dielektrische Verlustfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur und der Anregungsfrequenz einer Dispersion mit 20,8 % (g/g) Feststoffgehalt und 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>] dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenpolarisation ist deutlich erkennbar, da sich mit zunehmender Temperatur das lokale Maximum von  $\tan \delta$  zu höheren Frequenzen verschiebt (durch Pfeile markiert). Dies bedeutet, dass die Relaxation der Grenzflächenladung mit zunehmender Temperatur immer schneller abläuft.

Somit muss auch die ER-Aktivität temperaturabhängig sein, was im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelt wurde. Zusätzlich lässt sich daraus ableiten, dass die elektrische Leitfähigkeit der Partikel mit zunehmender Temperatur kontinuierlich ansteigt. Das erklärt auch die höheren Stromdichten bei erhöhten Temperaturen im elektrischen Feld.



**Abbildung 52.** Abhängigkeit des dielektrischen Verlustfaktors  $\tan \delta$  von der Frequenz der angelegten Wechselspannung und der Temperatur für eine Dispersion mit 20,8 % (g/g) FG und 167 mmol/L an [EMIM][BF<sub>4</sub>]. – lokale Maxima von  $\tan \delta$  mit Pfeilen markiert.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Dispersionen aufgrund von Grenzflächenpolarisationsprozessen elektrorheologisch aktiv sind. Damit sind sie in die Gruppe der klassischen dielektrischen ERF einzuordnen, deren Aktivität aufgrund der unterschiedlichen Leitfähigkeit und Polarisierbarkeit von Dispergiermedium und Feststoffpartikeln auftritt. Damit bestätigt sich die bereits anhand der elektrorheologischen Messungen getroffene Zuordnung (vgl. Kapitel 4.5.2–4.5.4).

#### 4.5.6 Vergleich der elektrorheologischen Aktivität der verschiedenen Systeme

Nachdem die ER-Aktivitäten der Dispersionen in Abhängigkeit von der enthaltenen IL beschrieben sind und der zugrunde liegende Mechanismus ermittelt wurde, sollen abschließend die einzelnen Systeme im Hinblick auf ihre Effektivität verglichen werden. Dabei werden nur Dispersionen mit identischem Feststoffgehalt herangezogen, die sich in der enthaltenen ionischen Flüssigkeit und deren Konzentration unterscheiden. In Tabelle 23 sind die Schubspannung und die Stromdichte bei maximaler elektrischer Feldstärke für Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g) und Gleichspannung angegeben.

**Tabelle 23.** Abhängigkeit der Schubspannung und der Stromdichte von der in der Dispersion enthaltenen ionischen Flüssigkeit und deren Konzentration für ERF mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g). – 1000 s<sup>-1</sup>; Gleichspannung; 25 °C.

enthaltene ionische Flüssigkeit	Konzentration an IL (mmol/L)	Schubspannung bei 0 kV/mm (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)	Stromdichte bei 5 kV/mm (μA/cm <sup>2</sup> )
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	131	33 ± 1	1392 ± 30	27 ± 1
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	115	27 ± 2	2020 ± 70	29 ± 2
[EMIM][BTI]	53	38 ± 2	1720 ± 32	175 ± 9

Bezogen auf die bei 5 kV/mm gemessene Schubspannung zeigt die ERF mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] den größten absoluten Wert. Bei einer ähnlichen Konzentration an [EMIM][BF<sub>4</sub>] in der Dispersion liegt die Schubspannung bei gleicher elektrischer Feldstärke um über 600 Pa niedriger. Somit besitzt [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] eine bessere ER-Aktivität als [EMIM][BF<sub>4</sub>], die nach dem Polarisationsmodell durch die größere relative Permittivität begründet werden kann (vgl. Kapitel 4.2.1, Tabelle 3). Das [EMIM][BTI]-haltige System zeigt eine deutlich höhere Effektivität im Hinblick auf die im elektrischen Feld erreichten Schubspannungen, da bereits mit 53 mmol/L an ionischer Flüssigkeit in der Dispersion eine Schubspannung von über 1700 Pa erreicht wird. Derartige Größenordnungen werden mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] nicht einmal mit einer Konzentration von 131 mmol/L an IL im System gemessen. Allerdings zeigen die extrem hohen Stromdichten bei maximaler Feldstärke (175 μA/cm<sup>2</sup>), dass sich diese Dispersion in der Oberflächenleitfähigkeit der Feststoffpartikel von den beiden anderen deutlich unterscheidet (27 μA/cm<sup>2</sup> für [EMIM][BF<sub>4</sub>] bzw. 29 μA/cm<sup>2</sup> für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltige ERF). In Kapitel 4.5.2 wurde anhand von Versuchen mit modifizierten AEROSIL<sup>®</sup> 200 Partikeln gezeigt, dass die gemessenen Stromdichten Informationen über die Oberflächenleitfähigkeit der Feststoffpartikel geben. Diese ist abhängig von der Anzahl an Ladungsträgern auf der äußeren Partikeloberfläche und deren Mobilität. In Kapitel 4.4 konnte anhand der rheologischen Untersuchungen dargestellt werden, dass bei allen hergestellten

Dispersionen Ladungsträger an der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel vorliegen. Die elektrischen Leitfähigkeiten der reinen ionischen Flüssigkeiten unterscheiden sich jedoch deutlich voneinander, wobei  $\sigma([\text{EMIM}][\text{BF}_4]) > \sigma([\text{EMIM}][\text{BTI}]) > \sigma([\text{EMIM}][\text{EtSO}_4])$  ist (vgl. Kapitel 4.2.1, Tabelle 3). Die Stromdichten der Dispersionen folgen jedoch nicht dieser Reihenfolge. Da die Anzahl der Ionen auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel bei der  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$ -haltigen Dispersion aufgrund der geringeren Konzentration deutlich niedriger sein muss als bei den anderen Dispersionen, müssen die Ladungsträger deutlich mobiler bzw. schwächer an die Oberfläche gebunden sein. Sonst wäre die Stromdichte im elektrischen Feld nicht so hoch. Dies ist anhand der schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen zur Silica-Matrix und den geringeren Coulomb-Kräften innerhalb des  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  erklärbar (vgl. Kapitel 4.5.4). Anders gestaltet sich die Situation bei den Dispersionen mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  und  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ , deren Stromdichten bei maximaler Feldstärke vergleichsweise moderat und beinahe identisch sind. Dort sind die Ionen der IL stärker an die SBA-15 Partikel gebunden und tragen somit weniger zur Stromdichte bei. Allerdings liegt zwischen den Leitfähigkeiten der reinen ionischen Flüssigkeiten ein Faktor vier, weshalb die Anzahl der freien Ladungsträger auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel für die  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ -haltige Dispersion größer sein muss. Nach dem Leitfähigkeitsmodell sind die rheologischen Eigenschaften einer ERF abhängig von der elektrischen Leitfähigkeit der Feststoffpartikel und des Dispergiermittels (vgl. Kapitel 2.1.3.2). Bei diesem Modell gilt bei geringen Feldstärken zwischen der Schubspannung  $\tau$  und der elektrischen Feldstärke  $E$  die Relation  $\tau \sim E^2$ , während bei höheren Feldstärken  $\tau \sim E$  ist. Für die hier betrachteten ERF hängen Schubspannung und elektrischer Feldstärke folgendermaßen zusammen:  $\tau \sim E^{1,5-1,7}$ . Bezogen auf die Abhängigkeit zwischen Schubspannung und elektrischer Feldstärke folgen die betrachteten ERF somit näherungsweise dem Leitfähigkeitsmodell und sind somit in die Gruppe der dielektrischen ER-Fluide einzugliedern (vgl. Kapitel 2.1.2).

Auf molekularer Ebene wird die Polarisation der mit ionischer Flüssigkeit modifizierten SBA-15 Partikel durch Verschieben der Ionen in den Poren und auf der äußeren Oberfläche erreicht. Je besser die Partikel polarisiert werden, desto stärker sind die attraktiven Kräfte innerhalb der von den Partikeln zwischen den Elektroden ausgebildeten Lamellen und damit die ermittelten Schubspannungen. Wie gut sich die Ionen in der porösen Matrix bewegen können wird durch eine Reihe von Parametern beeinflusst, die teilweise bereits in Kapitel 4.5.4 angesprochen sind und daher an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden sollen. Es handelt sich dabei um die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Anionen und den Silanolgruppen des SBA-15, die zunächst überwunden werden müssen. Nach dem Lösen der



Ionen von der Silica-Oberfläche werden die Ionenpaare durch das elektrische Feld voneinander getrennt. Dies geschieht für [EMIM][BTI] leichter als für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], während für [EMIM][BF<sub>4</sub>] die Trennung der Ionenpaare am meisten Energie benötigt. Liegen die Ionen isoliert vor, wird ihre Beweglichkeit überwiegend durch ihre Größe bzw. die Größe ihrer Koordinationssphäre bestimmt. Da alle ionischen Flüssigkeiten das gleiche Kation besitzen, sind für die Mobilität der IL die Anionen von entscheidender Bedeutung. Vernachlässigt man die Koordinationssphäre der Ionen, so nimmt deren Beweglichkeit aufgrund des Querschnitts in der Reihenfolge [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> > [BTI]<sup>-</sup> ab. Die mittels spezieller NMR-Messtechnik von Umecky et al. bestimmten Diffusionskoeffizienten der Anionen in reinen ionischen Flüssigkeiten bestätigen diese Reihenfolge für [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und [BTI]<sup>-</sup> auch experimentell [Ume2009] (vgl. Kapitel 4.2.1, Tabelle 3). Der von Menjoge et al. mit der gleichen Technik für [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bestimmte Diffusionskoeffizient liegt allerdings deutlich unter dem Wert der beiden anderen Anionen [Men2009]. Da ein derart großer Unterschied unwahrscheinlich erscheint, ist dieser Wert stark zu hinterfragen. Zudem wurden die Diffusionskoeffizienten nicht in Siliconöl gemessen und sind daher nicht ohne weiteres auf die hier betrachteten Systeme übertragbar. Die isolierten Ionen sind analog zu wässrigen Salzlösungen mit einer Solvathülle umgeben, die in diesem Fall aus unpolarem Siliconöl besteht. Da die Anionen der IL alle unpolare Gruppen enthalten, ist das Anlagern von unpolaren Siliconölmolekülen an diese Gruppen anzunehmen. Dadurch vergrößert sich der Durchmesser der Anionen weiter und verringert deren Mobilität, zumal sich die Ionen in Mesoporen bewegen. Die exakte Größe der Solvathülle um die einzelnen Anionen kann an dieser Stelle nicht angegeben werden und wird daher nur näherungsweise abgeschätzt. Das nach außen hin unpolare [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion ist von mehr Solvatmolekülen umgeben als das [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ion, das ein permanentes Dipolmoment besitzt. Dadurch wird die Mobilität des [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions stärker eingeschränkt als die des [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Ions, ist aber insgesamt als größer anzunehmen. Das [BTI]<sup>-</sup>-Ion wird wegen seiner unpolaren CF<sub>3</sub>-Gruppen und der dadurch koordinierten Siliconölmolekülen den größten Platzbedarf besitzen und damit mit der geringsten Geschwindigkeit migrieren. Die Summe der drei idealerweise ablaufenden Prozesse bestimmt theoretisch die Polarisierbarkeit der porösen SBA-15 Partikel. Demnach werden in [EMIM][BTI]-haltigen Partikeln die Ionen bei Anlegen eines elektrischen Feldes vergleichsweise leicht von der SBA-15 Matrix abgelöst und die Ionenpaare schnell getrennt. Die Beweglichkeit in den Poren ist jedoch eingeschränkt. Insgesamt bewirkt dies einen guten ER-Effekt, wobei die Stromdichte in der Dispersion außergewöhnlich hoch ist. Im Falle des [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] benötigt das Überwinden der Wasserstoffbrückenbindungen die meiste

Energie, während das Trennen der Ionen und deren Beweglichkeit im Dispergiermittel an jeweils zweiter Stelle stehen. Das [EMIM][BF<sub>4</sub>] ist leichter als [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] von der Silica-Matrix zu lösen, jedoch benötigt es am meisten Energie für die Trennung der Ionenpaare. Dafür bewegt es sich am schnellsten von allen drei IL im Siliconöl fort. Somit können zumindest die im Vergleich zu [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen niedrigeren Stromdichten der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]- und [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Dispersionen erklärt werden. Weshalb jedoch das System mit [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] einen besseren ER-Effekt zeigt als das [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltige System, ist nicht eindeutig zu begründen. Es handelt sich bei den ERF um komplexe Systeme, deren Verhalten im elektrischen Feld von einer Reihe von Faktoren abhängt. Eine korrekte Vorhersage aller beobachteten Effekte ist daher nicht möglich.

Da der elektrorheologische Effekt von der Art der angelegten Spannung abhängt und sich die Theorien für verschiedene Feldarten unterscheiden, soll die Effektivität der Dispersionen auch bei Wechselspannung betrachtet werden. In Tabelle 24 ist die Schubspannung der ERF in Abhängigkeit von der Konzentration und der Art der ionischen Flüssigkeit angegeben.

**Tabelle 24.** Abhängigkeit der Schubspannung von der in der Dispersion enthaltenen ionischen Flüssigkeit und deren Konzentration für ERF mit einem Feststoffgehalt von 18,4 % (g/g). – 1000 s<sup>-1</sup>; Wechselspannung; 25 °C.

enthaltene ionische Flüssigkeit	Konzentration an IL (mmol/L)	Schubspannung bei 0 kV/mm (Pa)	Schubspannung bei 5 kV/mm (Pa)
[EMIM][BF <sub>4</sub> ]	131	33 ± 1	1355 ± 35
[EMIM][EtSO <sub>4</sub> ]	115	27 ± 2	1557 ± 42
[EMIM][BTI]	53	38 ± 2	1888 ± 128

Prinzipiell verhalten sich die Dispersionen bei Wechselspannung ähnlich wie bei Gleichspannung. Die [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltige ERF weist eine größere Zunahme der Schubspannung im elektrischen Feld auf, als die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltige ERF. Dabei ist der Unterschied der bei maximaler Feldstärke erreichten Schubspannungen bei Wechselspannung mit 200 Pa wesentlich geringer als bei Gleichspannung. Die [EMIM][BTI] enthaltende ERF ist wiederum deutlich effektiver, da mit vergleichsweise geringer Konzentration bei maximaler Feldstärke größere Schubspannungen erreicht werden als mit den beiden anderen ionischen Flüssigkeiten. Die Zunahme der Schubspannung mit der elektrischen Feldstärke erfolgt gemäß  $\tau \sim E^{1,7-1,8}$  und folgt damit näherungsweise dem durch das Polarisationsmodell vorhergesagten Zusammenhang. Bei anliegender Wechselspannung sind die Polarisierbarkeit der Partikel und damit deren relative Permittivität entscheidend für die elektrorheologische Aktivität. Eine große Differenz zwischen den relativen Permittivitäten der Feststoffpartikel

und des Dispergiemediums führt zu höheren Schubspannungen. Da sich die relative Permittivität der reinen Silica-Partikel nicht unterscheidet, müssen die ionischen Flüssigkeiten die relativen Permittivitäten der modifizierten Silica-Partikel bestimmen. Wie in Kapitel 4.2.1 erwähnt, besitzen [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] mit 12,9 bzw. 12,3 beinahe identische  $\epsilon_r$ -Werte und sollten somit laut Polarisationsmodell bei vergleichbarem Gehalt und vergleichbarer Verteilung im Material ähnliche Schubspannungen bedingen. In Anbetracht der bei 5 kV/mm gemessenen Schubspannungen zeigt sich, dass mit [EMIM][BTI] bei geringeren Konzentrationen deutlich höhere Schubspannungen erzielt werden können. Somit werden die mit [EMIM][BTI] modifizierten Partikel stärker polarisiert, wobei der Grund hierfür nicht eindeutig klar wird. Verglichen mit den beiden anderen IL besitzt [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] mit 27,9 die deutlich größte relative Permittivität. Folgerichtig werden mit der [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]-haltigen ERF größere Schubspannungen erreicht als mit [EMIM][BF<sub>4</sub>]. Dagegen ist das deutlich schwächere Verhalten gegenüber [EMIM][BTI]-haltigen Dispersionen nicht mittels der relativen Permittivität der reinen ionischen Flüssigkeit erklärbar. Auf molekularer Ebene sind die bei Wechselspannung auftretenden Prozesse, die die Mobilität der Ionen in der Feststoffmatrix beeinflussen, identisch mit denen bei anliegender Gleichspannung. Nachdem die Ionen von der Feststoffmatrix desorbiert werden, müssen die Ionenpaare getrennt werden. Aufgrund der Frequenz des Feldes ändert sich die Richtung, in die sich die Ionen bewegen, ständig. Somit muss für die Mobilität der Ionen im elektrischen Feld neben der Ionengröße auch deren Trägheit im Hinblick auf die ständig wechselnde Beschleunigungsrichtung berücksichtigt werden. Kleinere Ionen reagieren schneller auf einen Richtungswechsel als größere Ionen. Daher sollten die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltigen Partikel stärker polarisiert werden, als die [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]- und [EMIM][BTI]-haltigen Partikel. Doch genau das Gegenteil ist der Fall, da die [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltige Dispersion den geringsten ER-Effekt im Wechselspannungsfeld zeigt. Das elektrorheologische Verhalten der Dispersionen lässt sich wenn überhaupt nur eingeschränkt durch die auf molekularer Ebene ablaufenden Prozesse vorhersagen.

Letztendlich zeigt der Vergleich der betrachteten Systeme, dass sich die Dispersionen deutlich in ihrer ER-Aktivität unterscheiden. Geringe Konzentrationen an [EMIM][BTI] in der Dispersion führen zu hohen Schubspannungen im elektrischen Feld, jedoch auch zu extrem hohen Stromdichten. Mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] bzw. [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] können vergleichbare Schubspannungen im elektrischen Feld erst bei deutlich höheren Konzentrationen an IL erreicht werden. Allerdings liegen die Stromdichten unter 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  und sind somit noch

tolerierbar. Das Vorhersagen der elektrorheologischen Aktivität der verschiedenen Dispersionen aufgrund von theoretischen Modellüberlegungen ist nicht möglich.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Charakterisierung von neuartigen elektro-rheologischen Flüssigkeiten, die aus Dispersionen von mit ionischen Flüssigkeiten modifizierten Silica-Partikeln in Siliconöl bestehen.

Die amorphen Silica-Partikel (SBA-15) wurden mit einem hydrothermalen Verfahren durch Verwenden von zwei verschiedenen Templaten synthetisiert und haben sphärische Gestalt. Sie sind mesoporös, wobei die Porenanordnung hexagonal ist und die spezifischen Oberflächen zwischen  $700 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Sie bestehen zu 70 % aus vollständig kondensierten Silica-Einheiten während an die restlichen Siliciumatome entweder eine oder zwei Hydroxylgruppen gebunden sind. Diese Silanoleinheiten ermöglichen das Modifizieren des Materials mit geeigneten Reaktionspartnern. Ein Erhöhen der Ansatzgröße zum Herstellen ausreichender Mengen an modifiziertem SBA-15 verändert die Porengröße und Porenradienverteilung der Silica-Matrix signifikant.

Nach ihrer Synthese wurden die Silica-Materialien mit drei verschiedenen hydrolyse- und luftstabilen ionischen Flüssigkeiten (IL) modifiziert, die mit 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{EMIM}]^+$ ) das gleiche Kation haben. Als Anionen besitzen sie Tetrafluoridoborat ( $[\text{BF}_4]^-$ ), Ethylsulfat ( $[\text{EtSO}_4]^-$ ) oder Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[\text{BTI}]^-$ ). Das Modifizieren erfolgte durch Reaktion der Edukte bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  in einem geeigneten Lösungsmittel und anschließender Soxhlet-Extraktion des Feststoffs. Die Reaktionsparameter wurden für einen effizienten Einsatz der Edukte optimiert. Nach dem Modifizieren sind mindestens 80 % der ionischen Flüssigkeit in das Silica-Material eingelagert. Unabhängig von der IL befinden sich die Ionen überwiegend in den Poren der SBA-15 Matrix, was deren Gesamtporenvolumen verringert. Jedoch werden die Poren nicht vollständig mit ionischer Flüssigkeit gefüllt. Das Modifizieren mit  $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$  verändert den Kondensationsgrad in der SBA-15 Matrix. Während der Soxhlet-Extraktion reagieren  $\text{Q}^2$ -Siliciumeinheiten miteinander zu  $\text{Q}^3$ - und  $\text{Q}^4$ -Einheiten, was offensichtlich durch die IL katalysiert wird. Wird die Silica-Matrix dagegen mit  $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$  und  $[\text{EMIM}][\text{BTI}]$  modifiziert, verändert sich der Kondensationsgrad nicht. Bei Erhöhen der Ansatzgröße bleiben die Porosität der Materialien und der Gehalt an ionischer Flüssigkeit gleich.

Zum Herstellen der elektro-rheologischen Flüssigkeiten (ERF) wurden die modifizierten Feststoffpartikel in Siliconöl dispergiert. Prinzipiell sind mit modifizierten Silica-Materialien Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt (FG) herstellbar als mit reinem SBA-15, das ab einem FG von 23 % (g/g) in Siliconöl ein Gel ausbildet und so nicht mehr als ERF

einsetzbar ist. Die durch den Modifizierungsprozess auch auf der äußeren Partikeloberfläche adsorbierten Ionen schwächen einerseits die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den SBA-15 Partikeln untereinander bzw. den SBA-15 Partikeln und den Lösungsmittelmolekülen. Andererseits bedingen die auf der Oberfläche der SBA-15 Partikel angeordneten Ionen eine abstoßende elektrostatische Kraft, die zu niedrigeren Schubspannungen bei Scheren der Dispersionen führt. Bei konstantem Feststoffgehalt im System führen höhere Konzentrationen an IL zu niedrigeren Schubspannungen, da mit steigender Anzahl der Ionen auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel die Abstoßungskräfte zwischen ihnen zunehmen. Die hergestellten Dispersionen sind nicht sedimentationsstabil, da die enthaltenen Silica-Partikel Aggregate mit Durchmessern bis zu 20 µm bilden. Die Ansatzgröße beeinflusst die rheologischen Eigenschaften der hergestellten Dispersionen und ist daher zu berücksichtigen.

Dispersionen von reinem SBA-15 bzw. von mit Lösungsmittel behandelten Vergleichsproben in Siliconöl sind im Temperaturbereich von 25–75 °C nicht bzw. vernachlässigbar elektrorheologisch aktiv und bilden somit ideale Vergleichssysteme für die Dispersionen, die ionische Flüssigkeiten enthalten. Insbesondere bei Wechsellspannung bleibt die Schubspannung unabhängig von der elektrischen Feldstärke konstant. Bei Gleichspannung steigt die Schubspannung mit zunehmender Temperatur geringfügig an, wobei sie bei maximaler elektrischer Feldstärke allerdings unabhängig von der Temperatur den gleichen Wert hat. Die dispergierten Feststoffpartikel ordnen sich bei hohen Feldstärken wahrscheinlich durch partielle Polarisierung hervorgerufen temperaturunabhängig gleichmäßig in der Dispersion an und bedingen damit identische Schubspannungen.

Durch die Gegenwart der IL im System werden die Dispersionen elektrorheologisch aktiv. Ein angelegtes elektrisches Feld bewirkt, dass sich die überwiegend in den Poren des SBA-15 befindlichen Ionen der ionischen Flüssigkeit je nach Ladung in unterschiedliche Richtungen bewegen und damit die Ladungsverteilung in den Feststoffpartikeln verändern. Dadurch werden die Partikel polarisiert und bilden durch attraktive Wechselwirkungen mit anderen Partikeln unter Scherung Lamellenstrukturen zwischen den Elektroden aus. Durch Reibungsprozesse zwischen den einzelnen Lamellen und zwischen Lamellen und den Elektroden wird eine größere Kraft erforderlich, um die konstante Scherbewegung aufrecht zu halten. Dadurch steigt die gemessene Schubspannung der Dispersionen. Die an der Grenzfläche zwischen den SBA-15 Partikeln und dem Dispergiermittel ablaufenden Polarisationsprozesse, konnten anhand von Impedanzspektren nachgewiesen werden. Es handelt sich bei den untersuchten ERF um komplizierte Systeme, deren elektrorheologische

Aktivität von einer Vielzahl an Parametern abhängig ist. Untersucht wurde die Abhängigkeit des ER-Effekts von der IL, dem FG im System, der Konzentration an ionischer Flüssigkeit, der elektrischen Feldstärke, der Art des angelegten elektrischen Feldes und der Temperatur.

Grundsätzlich steigt die Schubspannung  $\tau$  mit zunehmender elektrischer Feldstärke  $E$  unabhängig von der Art des angelegten elektrischen Feldes an, wenn die Konzentration an ionischer Flüssigkeit in der Dispersion einen bestimmten Minimalwert übersteigt. Dabei besteht zwischen  $\tau$  und  $E$  ein exponentieller Zusammenhang, der zwischen  $\tau \sim E$  und  $\tau \sim E^2$  liegt. Damit verhalten sich die Dispersionen wie dielektrische ERF, die durch das Leitfähigkeitsmodell und das Polarisationsmodell beschrieben werden können. Ist die Konzentration an ionischer Flüssigkeit zu groß, bedingt dies eine Sättigung der Polarisation der Feststoffpartikel und damit keinen weiteren Anstieg der Schubspannung. Dagegen steigt die Oberflächenleitfähigkeit der Partikel, was zu zunehmenden Stromdichten in der Dispersion führt und den Einsatz in kommerziellen Systemen erschwert. Die untersuchten ERF zeigen bei 25 °C und angelegter Gleichspannung aufgrund einer effektiveren Polarisation der Feststoffpartikel überwiegend größere ER-Effekte als bei angelegter Wechselspannung. Dabei handelt es sich jedoch um einen temperaturabhängigen Effekt, was für [EMIM][BF<sub>4</sub>]-haltige Dispersionen bei 50 °C gezeigt werden konnte. Dort sind die bei Wechselspannung erreichten Schubspannungen höher als bei Gleichspannung. Auch der Feststoffgehalt in der Dispersion hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektrorheologische Aktivität, wobei prinzipiell mit ansteigendem Feststoffgehalt höhere Effekte erzielt werden können. Allerdings existiert ebenso für den Feststoffgehalt ein Maximalwert, über dem keine weitere Zunahme der Schubspannung erfolgt. Schließlich beeinflusst die in der Dispersion enthaltene ionische Flüssigkeit das Verhalten im elektrischen Feld. Mit [EMIM][BTI] werden bereits bei geringen Konzentrationen hohe Schubspannungen aber auch hohe Stromdichten erreicht, während bei [EMIM][EtSO<sub>4</sub>] und [EMIM][BF<sub>4</sub>] deutlich höhere Konzentrationen notwendig sind, um einen vergleichbaren ER-Effekt zu erzielen. Allerdings liegt die Stromdichte bei diesen Dispersionen deutlich niedriger. Die Ursache für dieses Verhalten kann nicht alleine anhand der physikalischen Eigenschaften der reinen ionischen Flüssigkeiten wie elektrischer Leitfähigkeit oder relativer Permittivität beschrieben werden. Die eingelagerten Ionenpaare sind unterschiedlich stark an die SBA-15 Matrix gebunden, lassen sich unterschiedlich schnell voneinander trennen und bewegen sich innerhalb der Mesoporen mit unterschiedlicher Geschwindigkeit. Gemeinsam mit den verschiedenen elektrischen Leitfähigkeiten äußert sich dies bei den Messungen im elektrischen Feld durch unterschiedlich hohe Ströme in der ERF. Bei zu hoher Konzentration

an IL führt deren bedingte Löslichkeit im Siliconöl zu Durchschlägen und damit zur Deaktivierung der ERF, was gegen den kommerziellen Einsatz der hier beschriebenen elektrorheologischen Flüssigkeiten spricht. Dennoch können mit den hergestellten Dispersionen bei entsprechenden Parametern und einer Scherrate von  $1000 \text{ s}^{-1}$  im elektrischen Feld Schubspannungen von 3200 Pa bzw. ein Anstieg der Schubspannung um den Faktor 90 erreicht werden. Verglichen mit ERF, die als Feststoffpartikel mit Polymeren modifizierte Silica-Materialien enthalten, ist die elektrorheologische Aktivität der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme besser. Es werden sowohl größere Anstiege in der Schubspannung als auch größere absolute Schubspannungen erzielt. Dabei fungiert die poröse Struktur der SBA-15 Partikel als eine Art Speichersystem für das den ER-Effekt hervorrufende Additiv.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass ionische Flüssigkeiten eine elektrorheologische Aktivität in porösen Silica-Materialien hervorrufen. Allerdings sprechen einige Argumente gegen einen kommerziellen Einsatz dieser Systeme. Der größte Nachteil liegt in den hohen Stromdichten der Dispersionen im elektrischen Feld. Diese werden sowohl durch die elektrischen Leitfähigkeiten der IL hervorgerufen, als auch durch die räumliche Verteilung der Ionen auf der äußeren Oberfläche der SBA-15 Partikel bedingt. Jedoch stellt die kontinuierlich zunehmende Anzahl an kommerziell erhältlichen ionischen Flüssigkeiten eine große Chance dar. Bei Verwenden einer IL mit einer geringeren elektrischen Leitfähigkeit, sollte die Stromdichte deutlich abnehmen. Ein möglicher Kandidat hierfür ist N,N,N-Tributyl-1-octan ammonium trifluormethansulfonat, das bei  $25 \text{ °C}$  eine elektrische Leitfähigkeit von  $0,02 \text{ mS/cm}$  aufweist [Sun1998]. Damit liegt die Leitfähigkeit um zwei Zehnerpotenzen niedriger als die der in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten. Allerdings wird diese IL noch nicht großtechnisch produziert. Alternativ könnte eine dünne, nichtleitende Hülle um die modifizierten SBA-15 Partikel den Ladungstransfer zwischen den Partikeln eingrenzen, was jedoch einen zusätzlichen experimentellen Aufwand bedeuten würde. Desweiteren bildet das Herstellen der Dispersionen in größeren Mengen eine Herausforderung, da sich deren rheologischen Eigenschaften je nach Ansatzgröße unterscheiden. Größere Mengen an ERF sind zudem notwendig, um die Systeme ausführlich rheologisch charakterisieren zu können, beispielsweise die Fließgrenzen mit und ohne angelegtes elektrisches Feld. Ferner ist die fehlende Sedimentationsstabilität der Dispersionen problematisch. Hier könnte einerseits die Synthese der SBA-15 Partikel derart optimiert werden, dass kleinere Partikeldurchmesser erreicht werden und keine Aggregation stattfindet. Andererseits könnte die Zugabe von Additiven die Sedimentationsstabilität erhöhen. Bei zeolithhaltigen Dispersionen kann durch Zugabe von perfluorierten Polyethern die



Sedimentation der Feststoffpartikel verhindert werden [Ueb2007]. Die Affinität der Dispersionen zum Ausbilden von Gelen ab einem bestimmten Feststoffgehalt könnte man zum Herstellen von elektrorheologischen Gelen verwenden. Diese werden bereits von mehreren Arbeitsgruppen weltweit erforscht [Kak2005].

## 6. Experimentalteil

### 6.1 Verwendete Chemikalien

In Tabelle 25 sind die im Rahmen der Doktorarbeit verwendeten Chemikalien mit Angaben zum Reinheitsgrad und zum Hersteller dargestellt. Alle Chemikalien wurden ohne weiteres Reinigen verwendet.

**Tabelle 25.** Verwendete Chemikalien mit Angabe des Herstellers und der Reinheit.

Chemikalie	Hersteller	Reinheit
vollentsalztes (VE) Wasser	hausinterne Versorgung	keine Angabe
Pluronic <sup>®</sup> P123	BASF	keine Angabe
konzentrierte Salzsäure (ROTIPURAN <sup>®</sup> ), rauchend	Carl-Roth	37 %, zur Analyse
Tetraethoxysilan	Sigma-Aldrich	reagent grade, 98 %
Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB)	Merck	zur Synthese
Ethanol (ROTIPURAN <sup>®</sup> )	Carl-Roth	> 99,8 %, zur Analyse
1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoridoborat ([EMIM][BF <sub>4</sub> ])	Merck	≥ 98 %, zur Synthese (Wassergehalt ≤ 1 %)
1-Ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfat ([EMIM][EtSO <sub>4</sub> ], ECOENG <sup>™</sup> 212)	Merck	≥ 98 %, zur Synthese (Wassergehalt ≤ 1 %)
1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIM][BTI])	Solvent Innovation	99 %, rein (Wassergehalt ≤ 100 ppm)
1-Propanol	Sigma-Aldrich	≥ 99,5 %, ACS reagent
Aceton	Merck	> 99,9 %
n-Hexan	Carl-Roth	≥ 99,5 %, zur Synthese
Toluol	Carl-Roth	≥ 99,5 %
AEROSIL <sup>®</sup> 200	Degussa	keine Angabe
Siliconöl Wacker AK10	Wacker Chemie AG	keine Angabe

## 6.2 Materialherstellung

### 6.2.1 Synthese von SBA-15

Die Synthese von kugelförmigem SBA-15 verläuft angelehnt an die Synthese von Ma et al. [Ma2003]. 6 g von Pluronic<sup>®</sup> P123 und 1 g Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) werden in einer Lösung aus 60 mL VE-Wasser und 120 mL HCl ( $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/L}$ ) bei Zimmertemperatur gelöst. Nacheinander werden 50 mL Ethanol und 20 mL Tetraethoxysilan zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 Minuten gerührt. Das Stoffmengenverhältnis der Edukte im Ansatz beträgt  $n(\text{TEOS}) : n(\text{P123}) : n(\text{CTAB}) : n(\text{HCl}) : n(\text{EtOH}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 0,011 : 0,031 : 2,67 : 9,18 : 116$ . Nach dem Rühren wird die Reaktionsmischung in eine 500 mL Teflondose der Carl-Roth GmbH (Karlsruhe, Deutschland) überführt und bei 80 °C für fünf Stunden hydrothermal behandelt. Anschließend wird sie für 48 Stunden bei 100 °C gelagert. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit VE-Wasser pH-neutral gewaschen und für 24 Stunden bei 95 °C getrocknet. Die Template werden durch Calcinieren für fünf Stunden bei 550 °C entfernt, wobei die Aufheizzeit von Zimmertemperatur auf 550 °C vier Stunden beträgt. Der doppelte Ansatz wird mit der jeweils doppelten Menge an Edukten in einer 1 L Teflondose der Carl-Roth GmbH bei identischen Versuchsparametern hergestellt.

### 6.2.2 Modifizieren von SBA-15 mit ionischer Flüssigkeit

Analog der Synthese von Valkenberg et al. [Val2002] werden zu einer Mischung aus 20 mL Lösungsmittel und 0,4–0,8 g ionischer Flüssigkeit 2 g SBA-15 gegeben und die Suspension für vier Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Nach Filtrieren der Reaktionsmischung wird der abgetrennte Feststoff über Nacht bei Normaldruck getrocknet. Das mit IL modifizierte SBA-15 wird für fünf Stunden in einer Soxhlet-Apparatur mit siedendem Lösungsmittel unter Rückfluss extrahiert. Der extrahierte Feststoff wird fein verrieben und für vier Stunden bei vermindertem Druck (ca. 10 mbar) getrocknet. Das Herstellen größerer Mengen an modifiziertem SBA-15 erfolgt bei identischen Versuchsparametern mit den entsprechenden vielfachen Mengen an Edukten.

Es wurden drei IL verwendet, die alle 1-Ethyl-3-methylimidazolium ( $[\text{EMIM}]^+$ ) als Kation besitzen. Als Anion enthalten sie Tetrafluoridoborat ( $[\text{BF}_4]^-$ ), Ethylsulfat ( $[\text{EtSO}_4]^-$ ) oder Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ( $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{BTI}]^-$ ). Das Verhältnis zwischen ionischer Flüssigkeit und SBA-15 im Ansatz wurde variiert, ein typisches Verhältnis war  $m(\text{IL}) : m(\text{SBA-15}) = 1 : 5$ . Als Lösungsmittel wurden n-Hexan, Aceton, Toluol und 1-Propanol verwendet.

Zur Synthese der Vergleichsproben wurde die oben beschriebene Synthese ohne ionische Flüssigkeit bei gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Synthese der modifizierten AEROSIL<sup>®</sup> 200 Partikel erfolgte ebenfalls nach der beschriebenen Vorschrift, jedoch mit AEROSIL<sup>®</sup> 200 als Ausgangsstoff.

Nach der Modifizierungsreaktion und der Soxhlet-Extraktion wurden jeweils Proben für die Charakterisierung entnommen. Folgende Analysemethoden wurden eingesetzt: Differentialthermoanalyse/Thermogravimetrie, Infrarotspektroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, Stickstoffsorption, Kernresonanzspektroskopie von Flüssigkeiten und Feststoffen, Elementaranalyse bezüglich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel, Laserbeugung, dielektrische Spektroskopie und rheologische Untersuchungen im elektrischen Feld.

### 6.2.3 Herstellen der elektrorheologischen Flüssigkeiten

Der zu dispergierende (modifizierte) Feststoff wird für 24 Stunden bei 120 °C und 1 mbar getrocknet. Das Siliconöl wird auf einer Analysenwaage vorgelegt und der getrocknete Feststoff zügig eingewogen. Das Gemisch wird manuell vermennt und mit einem Dispergiergerät der Marke Ultraturrax T-18 von IKA (Staufen, Deutschland) für vier Minuten bei einer Scherrate von  $400 \text{ s}^{-1}$  behandelt. Die hergestellte Dispersion wird bei Zimmertemperatur in einem Schnappdeckelglas aufbewahrt.

## 6.3 Materialcharakterisierung

Differentialthermoanalyse und Thermogravimetrie wurden mit einer simultanen Thermoanalysestation STA 429 bzw. STA 429 C der Netzsch-Gerätebau GmbH (Selb, Deutschland) durchgeführt. Als Probenbecher dienten Tiegel aus Aluminiumoxid (99,7 % Alsint). Für jede Messung wurden ca. 10 mg der Probe bei einer Heizrate von 10 K/min im Temperaturintervall 30–900 °C behandelt. Als Atmosphäre wurde synthetische Luft (80 % Stickstoff, 20 % Sauerstoff) der Linde AG (München, Deutschland) verwendet, wobei die Fließgeschwindigkeit 4 L/h betrug.

Die in SBA-15 eingeschlossene Menge an SBA-15 wurde mit Hilfe von zwei DTA/TG-Messungen bestimmt. Es wurde sowohl die mit ionischer Flüssigkeit modifizierte Probe als auch eine Vergleichsprobe in dem entsprechenden Lösungsmittel thermogravimetrisch analysiert. Von beiden Proben wurde der jeweilige Massenverlust im Bereich 150–700 °C ermittelt und die Differenz der beiden Werte gebildet. Dieser wurde als Gehalt an ionischer

Flüssigkeit in der Probe angegeben. Bei Proben mit [EMIM][BF<sub>4</sub>] und [EMIM][BTI] im Ansatz wurde das zum Ermitteln des Massenverlustunterschiedes betrachtete Temperaturintervall entsprechend der höheren Anfangstemperaturen der thermischen Zersetzung der ionischen Flüssigkeiten verkleinert. Die in der DTA-Kurve erkennbaren exothermen Signale wurden zum Eingrenzen des Temperaturintervalls als Orientierungshilfen herangezogen.

Infrarotspektren wurden mit einem FT/IR-4100 Spektrometer der Jasco Corporation (Tokyo, Japan) aufgenommen. Die Proben wurden als Pressling aus KBr in Transmission gemessen.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem Lambda-19 Spektrometer der PerkinElmer Inc. (Waltham, USA) und einem U-3100 Spektrometer der Hitachi Ltd. Corporation (Tokyo, Japan) aufgenommen. Dabei wurden Präzisionsküvetten aus Spezialglas mit einer Länge von 1 cm verwendet.

REM-Aufnahmen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Supra 25 der Carl Zeiss AG (Jena, Deutschland) gemacht. Die Proben wurden auf einer leitfähigen Kohlenstofffolie auf einem Aluminiumsockel angebracht. Um elektrische Aufladungen zu vermeiden, wurde der Probenträger im Vakuum für zehn Sekunden bei 30 mA mit Gold besputtert. Es wurden Aufnahmen bis zu einer 20000-fachen Vergrößerung gemacht.

Mit einem Transmissionselektronenmikroskop JEM-2010 der Joel (Germany) GmbH (Eching, Deutschland) wurden hochauflösende Bilder aufgenommen. Geringe Mengen der fein gemörserten Proben wurden in einen wenige Mikrometer großen Kupferring angebracht. Die maximale Vergrößerung betrug 100000.

Stickstoffsorptionsmessungen erfolgten an einem automatisierten volumetrischen Analysator des Typs Autosorb 1 der Quantachrome Instruments Corporate (Boynton Beach, USA) bei -196 °C. Als Füll- bzw. Messgas wurde Argon bzw. Stickstoff der Linde AG (München, Deutschland) verwendet. Die Proben wurden vor dem Messen mindestens 16 Stunden bei 110 °C im Vakuum behandelt, um adsorbierte Luftfeuchtigkeit und andere Gase zu entfernen. Zum Bestimmen der charakteristischen Größen wurden die Methoden von Brunauer, Emmet und Teller [Bru1938] und von Barrett, Joyner und Halenda [Bar1951] verwendet.

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 500 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 500,1 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen wurden Aceton- $\text{D}_6$  ( $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$ ) und Deuteriochloroform ( $\text{CDCl}_3$ ) verwendet. Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur, wobei als interne Standards  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  ( $\delta = 2,05$ ) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 7,26$ ) verwendet wurden.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 100,6 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen wurden  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  und  $\text{CDCl}_3$  verwendet. Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur, wobei als interne Standards  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  ( $\delta = 29,84$ ) und  $\text{CDCl}_3$  ( $\delta = 77,16$ ) verwendet wurden. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen und mittels DEPT-135-Experimenten zugeordnet.

$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden an einem Avance 400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 376,5 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel und „Lock“-Substanzen wurden  $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$  und  $\text{CDCl}_3$  verwendet. Die Messungen erfolgten bei Zimmertemperatur, wobei als externer Standard  $\text{CFCl}_3$  ( $\delta = 0$ ) verwendet wurde.

NMR-Spektren von Festkörperproben wurden mit der MAS-Technik (engl. *magic angle spinning*) aufgenommen. Dabei wird die Probe in einem Winkel von  $54,7^\circ$  bezüglich der externen Magnetfeldachse rotiert, um die statischen anisotropen Wechselwirkungen zwischen den Kernen auszumitteln. Zum Verbessern der Signalintensität wurde zusätzlich die Technik der Kreuzpolarisation mit variabler Amplitude (engl. *variable amplitude cross-polarisation*, VACP) verwendet.

$^{13}\text{C}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren wurden an einem DSX-400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 100,6 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) benutzt ( $\delta = 0$ ). Alle NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt (Kontaktzeit: 2 ms;  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Pulslänge: 3,6  $\mu\text{s}$ ; Signalakkumulationszeit 5 s).

$^{29}\text{Si}$ -VACP/MAS-NMR-Spektren wurden an einem DSX-400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 79,5 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde TMS benutzt ( $\delta = 0$ ). Alle NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelt aufgenommen. Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt (Kontaktzeit: 5 ms;  $90^\circ$ - $^1\text{H}$ -Pulslänge: 3,3  $\mu\text{s}$ ; Signalakkumulationszeit 4 s).

$^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren wurden an einem DSX-400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 400,1 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde TMS benutzt ( $\delta = 0$ ). Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 4 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt.

$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren wurden an einem DSX-400 Spektrometer der Bruker Corporation (Ettlingen, Deutschland) bei einer Anregungsfrequenz von 79,5 MHz aufgenommen. Als externer Standard wurde TMS benutzt ( $\delta = 0$ ). Die Messungen wurden in „Bottom-Layer“-Rotoren aus  $\text{ZrO}_2$  (Durchmesser 7 mm) mit 150–400 mg Probensubstanz durchgeführt.

Elementaranalysen bezüglich des Gehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel (CHNS) wurden mit einem Vario Micro Analysensystem der Elementar Analysensysteme GmbH (Hanau, Deutschland) durchgeführt. Dazu wurde die Probe homogenisiert und in ein Zinnschiffchen eingewogen. Die Probenmasse richtete sich je nach der theoretischen Zusammensetzung und lag im Bereich 1–2 mg. Das Verbrennen der Probe erfolgte bei 1150 °C in reinem Sauerstoff, die Reduktion der entstandenen Stickoxide geschah katalytisch bei 850 °C. Die entstandenen definierten Verbrennungsgase wurden anschließend in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor quantifiziert.

Der Gehalt an ionischer Flüssigkeit in der Probe wurde über den mittels Elementaranalyse bestimmten Anteil an Stickstoff, Schwefel und Kohlenstoff berechnet. Es wurde vorausgesetzt, dass der komplette Anteil an Stickstoff in der Probe aus der ionischen Flüssigkeit stammte und Kation und Anion in der Probe im selben Verhältnis vorlag. Aufgrund der Summenformel der ionischen Flüssigkeiten war der theoretische Stickstoffgehalt in der ionischen Flüssigkeit bekannt und somit die Menge an ionischer Flüssigkeit in der Probe erchenbar. Der eventuell enthaltene Lösungsmittelanteil in der Probe wurde durch Subtraktion der Gesamtanteile an Kohlenstoff, Schwefel und Wasserstoff von den aus der ionischen Flüssigkeit stammenden Anteilen bestimmt.

Die volumetrische Partikelgrößenverteilung der ERF bzw. der Pulver wurde mit einem Mastersizer S der Malvern Instruments GmbH (Herrenberg, Deutschland) durch Laserbeugung bestimmt. Es wurde im Dispergiermedium Siliconöl Wacker AK10 in einem Kreislauf gemessen, der durch eine Pumpe kontinuierlich umgewälzt wurde. Die geeignete Konzentration wurde so lange durch Zugabe von ERF bzw. Pulver in den Kreislauf eingestellt, bis eine optimale Signalintensität in der Messzelle erreicht war. Als Lichtquelle

wurde ein Helium-Neon-Laser verwendet. Pro Analyse wurde jeweils sechsmal im Abstand von zwei Minuten gemessen. Zur Auswertung der Messergebnisse wurde die Fraunhofer-Näherung verwendet.

Dielektrische Spektren wurden mit einem Impedanzanalysator des Typs „Alpha Dielectric Analyzer“ der Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG (Hundsangen, Deutschland) aufgenommen. Der Analysator konnte Impedanzen im Bereich von 0,01–200 TΩ erfassen, wobei die gemessene Frequenzen im Bereich  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^7$  Hz lagen. Es wurde eine Standardmesszelle verwendet. Diese bestand aus zwei Messingelektroden und einem Teflonring als Abstandhalter, in den die zu messende Dispersion eingefüllt wurde. Die Spektren wurden bei einer Wechselspannung von 1 V aufgenommen. Zum Berechnen der Permittivität musste die Leerkapazität der Messzelle bestimmt und anschließend der Messwert um diesen Wert berichtigt werden. Bei den temperaturabhängigen Messungen wurde die Probe mit einer Gasheizung temperiert. Dabei wurde flüssiger Stickstoff verdampft und mit der Heizung auf die gewünschte Temperatur gebracht, die im Bereich  $-40$ – $(-120)$  °C lag. Um die Probe herrschte immer eine wasserfreie und inerte Atmosphäre.

Elektrorheologische Messungen wurden an einem aus mehreren Komponenten bestehenden Elektrorotationsviskosimeter am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Würzburg durchgeführt. Neben einem Rotationsviskosimeter des Typs MC100 der Physica Messtechnik GmbH (Stuttgart, Deutschland) bestand die Messanordnung aus der Steuereinheit des MC100, einem Thermostat des Typs VT2 der Haake GmbH (Karlsruhe, Deutschland), einem Mess- und Steuercomputer und der Hochspannungsversorgung. Diese setzte sich aus einem Funktionsgenerator des Typs 31120 der Agilent Technologies Inc. (Santa Clara, USA), einem Hochspannungsverstärker des Typs 10/10 der Trek Inc. (New York, USA) und einem selbst gebauten Kerbfilter (engl. *notch filter*) zusammen.

Das Rotationsviskosimeter war aus einer Steuereinheit und einer Messzelle aufgebaut. Diese bestand aus einem Antrieb mit austauschbarem Messkörper und einer Halteeinrichtung für den Messbecher. An die Zelle konnte eine elektrische Spannung angelegt werden, wobei der Messkörper und der eingesetzte Messbecher die Elektroden bildeten. Die Messzelle bestand aus einem konzentrischen Zylindersystem (DIN-Z4) mit einer Spaltweite von 0,59 mm und einem Füllvolumen von 7 mL. Sie arbeitete nach dem Searle-Prinzip, d. h. der Messkörper wurde angetrieben und der Messbecher stand still. Dabei konnten Schubspannungen bis zu 6500 Pa erfasst werden. Das Temperieren des Messbechers erfolgte



über ein externes Thermostat. Das Rheometer wurde mit einer Software der Physica Messtechnik GmbH betrieben.

Das elektrorheologische Verhalten der Dispersionen wurde sowohl bei Gleichspannung als auch bei angelegter sinusförmiger Wechselspannung mit einer Frequenz von 100 Hz untersucht. Dabei wurde jeweils eine bestimmte Scherrate vorgegeben und die Schubspannung ermittelt. Vor Beginn jeder Messung wurde die zu untersuchende Dispersion mit dem Dispergiergerät Ultraturrax T-18 der IKA Werke GmbH & Co. KG (Staufen, Deutschland) für drei Minuten bei einer Scherrate von  $400\text{ s}^{-1}$  aufgerührt und somit homogenisiert. Nach Einfüllen der Dispersion in den Messbecher wurde das System bei einer Scherrate von  $500\text{ s}^{-1}$  temperiert. Hatte es die erforderliche Temperatur erreicht, wurde das Messprogramm gestartet. Es bestand aus acht Bereichen, in denen jeweils sechs Punkte im Abstand von zwölf Sekunden aufgenommen wurden. Zunächst wurde die Dispersion mit einer Rate von  $500\text{ s}^{-1}$  ohne Anlegen eines elektrischen Feldes geschert, um eine homogene Verteilung sicherzustellen. Dann wurde die Scherrate auf  $1000\text{ s}^{-1}$  erhöht, wobei weiterhin kein elektrisches Feld anlag. Anschließend wurde bei konstanter Scherrate von  $1000\text{ s}^{-1}$  die elektrische Feldstärke sukzessiv in  $1\text{ kV/mm}$ -Schritten von  $1\text{ kV/mm}$  bis auf  $5\text{ kV/mm}$  erhöht. In der letzten Phase wurde erneut die Schubspannung bei einer Scherrate von  $1000\text{ s}^{-1}$  ohne anliegendes elektrisches Feld gemessen, um mögliche Veränderungen der Dispersionseigenschaften durch das Einwirken des elektrischen Feldes zu kontrollieren. Um Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden jeweils vier Messungen pro Temperatur und angelegter elektrischer Feldart durchgeführt. Dabei wurde abwechselnd bei Gleichspannung und Wechselspannung gemessen. Das elektrorheologische Verhalten der Dispersionen wurde bei Temperaturen von  $25\text{ °C}$ ,  $50\text{ °C}$  und  $75\text{ °C}$  ermittelt. Die angegebenen ermittelten Schubspannungen und Stromdichten stellen Mittelwerte aus den einzelnen Messungen dar.

Zum Bestimmen der Löslichkeit der ionischen Flüssigkeiten in Siliconöl Wacker AK10 wurden Emulsionen bestimmter Konzentration in Siliconöl hergestellt. Für [EMIM][BF<sub>4</sub>] betragen die Konzentrationen  $125\text{ mmol/L}$ ,  $250\text{ mmol/L}$  und  $500\text{ mmol/L}$ , für [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]  $50\text{ mmol/L}$ ,  $100\text{ mmol/L}$  und  $200\text{ mmol/L}$  und für [EMIM][BTI]  $100\text{ mmol/L}$  und  $200\text{ mmol/L}$ . Alle Emulsionen wurden bei Zimmertemperatur für 15 Minuten in einem Ultraschallbad SONOREX SUPER RK 512 H der Bandelin electronic GmbH & Co. KG (Berlin, Deutschland) mit einer Frequenz von  $35\text{ kHz}$  und einer Leistung von  $860\text{ W}$  behandelt. Anschließend wurde die überstehende Siliconölphase abdekandiert und gegebenenfalls für 15 Minuten bei  $6000$  Umdrehungen pro Minute in einer EBA 21

Zentrifuge der Andreas Hettich GmbH & Co. KG (Tuttlingen, Deutschland) behandelt. Von der Siliconölphase wurden IR-Spektren, UV/Vis-Spektren (mit reinem Siliconöl als Referenz) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Zusätzlich wurden elektrische Leitwerte mit einem Digital Leitwertmessgerät GMH 3410 der Greisinger electronic GmbH (Regenstauf, Deutschland) bestimmt und Versuche am Elektrorotationsviskosimeter im elektrischen Feld durchgeführt. Dabei wurden die gleichen Messprogramme und -parameter verwendet, wie beim Charakterisieren der ERF.

## 7. Literaturverzeichnis

- Aga2010 A. V. Agafonov, A. G. Zakharov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 567–575.
- Att1994 P. Atten, J.-N. Foulc, N. Félici, *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, *8*, 2731–2745.
- Bar1951 E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373–380.
- Blo1986 H. Block, J. P. Kelly, G.B. Patent GB 2 170 510 A, **1986**.
- Blo1990 H. Block, J. P. Kelly, A. Qin, T. Watson, *Langmuir* **1990**, *6*, 6–14.
- Bös2001 H. Böse, A. Trendler, *Int. J. Mod. Phys. B* **2001**, *15*, 626–633.
- Bon1986 J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480–483.
- Bon1996 P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- Bos2002 G. Bossis, S. Lacin, A. Meunier, O. Volkova, *J. Magn. Magn. Mater.* **2002**, *252*, 224–228.
- Bru1938 S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- Bec1992 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834–10843.
- Cas2010 E. W. Castner Jr., J. F. Wishart, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 120901-1–120901-9.
- Cao2006a J. G. Cao, J. Wang, L. W. Zhou, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 149–153.
- Cao2006b J. G. Cao, J. P. Huang, L. W. Zhou, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 11635–11639.
- Cha1990 Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *23*, 1715–1716.
- Che2008 Q. Cheng, V. Pavlínek, Y. He, A. Lengalova, C. Li, P. Saha, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2008**, *318*, 169–174.
- Chi2009 C. Chiappe, M. Malvaldi, C. S. Pomelli, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 767–776.
- Cho2000 H. J. Choi, M. S. Cho, K.-K. Kang, W.-S. Ahn, *Microp. Mesopor. Mater.* **2000**, *39*, 19–24.

- Cho2001 H. J. Choi, M. S. Cho, J. W. Kim, C. A. Kim, M. S. Jhon, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 78, 3806–3808.
- Cho2002 M. S. Cho, H. J. Choi, K. Y. Kim, W.-S. Ahn, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 713–716.
- Cho2004 M. S. Cho, H. J. Choi, W.-S. Ahn, *Langmuir* **2004**, 20, 202–207.
- Dav1992 L. C. Davis, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 1334–1340.
- Dav1997 L. C. Davis, *J. Appl. Phys.* **1997**, 81, 1985–1991.
- Dee2006 M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 12055–12061.
- Den2002 Y. Deng, Y. Gu, F. Shi, C. P. Patent CN 1 384 091 A, **2002**.
- Dub2006 P. Dubois, G. Marchand, Y. Fouillet, J. Berthier, T. Douki, F. Hassine, S. Gmouh, M. Vaultier, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4909–4917.
- Ear2000 M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1391–1398.
- End1993 D. Ende, K.-M. Mangold, *Chem. unserer Zeit* **1993**, 3, 134–140.
- End2006 F. Endres, S. Z. Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116.
- Eno2002 Y. Enomoto, K. Oba, *Physica A* **2002**, 309, 15–25.
- Fan2010 F. F. Fang, H. J. Choi, W.-S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 130, 338–343.
- Fer2007 A. Fernández, J. S. Torrecilla, J. García, F. Rodríguez, *J. Chem. Eng. Data* **2007**, 52, 1979–1983.
- Fil2000 F. E. Filisko, S. Henley, *Proceedings of the 7th International Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions*; World Scientific: Honolulu, 1999, 143–151.
- Fou1994 J.-N. Foulc, P. Atten, N. Félici, *J. Electrostat.* **1994**, 33, 103–112.
- Fre2010 M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho, J. A. P. Coutinho, A. M. Fernandes, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 3744–3749.
- Fun2002 K. Funke, *Praktikumsskript Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie – Impedanzspektroskopie*, Universität Münster, 2002, 1–13.

- Gai2004 R. P. Gaisberger, M. H. Fechter, H. Griengl, *Tetrahedron Asym.* **2004**, *15*, 2959–2963.
- Góm2006 E. Gómez, B. González, N. Calvar, E. Tojo, Á. Domínguez, *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 2096–2102.
- Hak2006 H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie*; Springer Verlag: Berlin, 2006; Kapitel 3.
- Hal1990 T. C. Halsey, W. Toor, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2820–2823.
- Hao1999 T. Hao, A. Kawai, F. Ikazaki, *Langmuir* **1999**, *15*, 918–921.
- Hao2000 T. Hao, A. Kawai, F. Ikazaki, *Langmuir* **2000**, *16*, 3058–3066.
- Hao2001 T. Hao, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1847–1857.
- Hao2002 T. Hao, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97*, 1–35.
- Hao2005 T. Hao, *Stud. Interf. Sci.* **2005**, *22*, 351–354.
- Hau2010 M. Haumann, M. Jakuttis, H. Maier, H. Breitzke, G. Buntkowsky, *Book of Abstracts, Conference on Molten Salts and Ionic Liquids*, Bamberg, Germany; European Association for Chemical and Molecular Sciences: London, 2010, 271.
- Hes2005a M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2005, 214.
- Hes2005b M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 2005, 57–58.
- Hua2010 W. M. Huang, Z. Ding, C. C. Wang, J. Wei, Y. Zhao, H. Purnawali, *Mater. Today* **2010**, *13*, 54–61.
- Hur1951 F. H. Hurley, T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207–212.
- Ika1998 F. Ikazaki, A. Kawai, K. Uchida, T. Kawakami, K. Edamura, K. Sakurai, H. Anzai, Y. Asako, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1998**, *31*, 336–347.
- Jac2006 J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172–180.
- Kak2005 Y. Kakinuma, T. Aoyama, H. Anzai, K. Isobe, K. Tanaka, *Int. J. Mod. Phys. B* **2005**, *19*, 1339–1345.
- Kar1985 G. Karlström, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 4962–4964.

- Kat2004 S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, A. V. Chernova, A. Vidiš, *Helvetica Chim. Acta* **2004**, 87, 2556–2565.
- Kla1967 D. L. Klass, T. W. Martinek, *J. Appl. Phys.* **1967**, 38, 67–74.
- Khu1995 B. Khusid, A. Acrivos, *Phys. Rev. E* **1995**, 52, 1669–1693.
- Kli1992 D. J. Klingenberg, C. F. Zukoski, J. C. Hill, *J. Appl. Phys.* **1992**, 73, 4644–4648.
- Kli1998 D. J. Klingenberg, *MRS Bulletin* **1998**, 23, 30–34.
- Köd2006 T. Köddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 1944–1949.
- Küc2009 A. Küchler, *Hochspannungstechnik*; Springer Verlag: Berlin, 2009, 259–286.
- Lua2005 Z. Luan, J. A. Fournier, J. B. Wooten, D. E. Miser, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, 83, 150–158.
- Ma1996 H. Ma, W. Wen, W. Y. Tam, P. Sheng, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 2499–2502.
- Ma2003 Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng, *Colloids Surf. A* **2003**, 229, 1–8.
- Mai2006 F. Maier, J. M. Gottfried, J. Rossa, D. Gerhard, P. S. Schulz, W. Schwieger, P. Wasserscheid, H. P. Steinrück, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7778–7780.
- Mar2006 M. P. Marszałł, T. Baćzek, R. Kaliszan, *J. Sep. Sci.* **2006**, 29, 1138–1145.
- Mat2006 K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, P. Benkič, B. Žemva, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 1250–1257.
- Men2009 A. Menjoge, J. Dixon, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, S. Vasenkov, *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6353–6359.
- Mer2010 Merck KGaA, Sicherheitsdatenblätter ionische Flüssigkeiten, 2010, Darmstadt.
- Mey2007 V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2007**, 104, 26–38.
- Mez2006 T. G. Mezger, *Das Rheologiehandbuch*; Vincentz: Hannover, 2006; Kapitel 1–3.
- Nod2001 A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4603–4610.
- Pan2009 P. K. Panda, *J. Mater. Sci.* **2009**, 44, 5049–5062.
- Pav2000 V. Pavlínek, P. Sába, O. Quadrat, J. Stejskal, *Langmuir* **2000**, 16, 1447–1449.
- Pfe2002 K. v. Pfeil, M. D. Graham, D. J. Klingenberg, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 188301-1–188301-4.

- Ple2008 N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123–150.
- Ril2010 E. Rilo, J. Vila, J. Pico, S. García-Garabal, L. Segade, L. M. Varela, O. Cabeza, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 639–644.
- Rou1994 J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739–1758.
- Saf2003 S. A. Safran, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 71–72.
- Sch2007 S. Schneider, *Dissertation: Methoden zur Charakterisierung elektrorheologischer Suspensionen unter besonderer Berücksichtigung des Temperatureinflusses*, Universität Hamburg (ISSN 0939-2343): Hamburg, 2007.
- Sch2010 C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1784–1788.
- She2009 R. Shen, X. Wang, Y. Lu, D. Wang, G. Sun, Z. Cao, K. Lu, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4631–4635.
- Skr2009 P. M. Skrabal, *Spektroskopie*; vdf Hochschulverlag AG: Zürich, 2009, Kapitel 4.
- Sow2009 S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, *14*, 3780–3813.
- Sta1983 J. E. Stangroom, *Phys. Technol.* **1983**, *14*, 290–296.
- Sun1998 J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8858–8864.
- Sun2009 Y. Sun, M. Thomas, J. Masounave, *Smart Mater. Struct.* **2009**, *18*, 024004 (9 pp).
- Tan2009 P. Tan, W. J. Tian, X. F. Wu, J. Y. Huang, L. W. Zhou, J. P. Huang, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 9092–9097.
- Tok2006 H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593–19600.
- Ueb2007 J. Uebe, E. Seider, S. Gaul, H. Böse, Patent DE 10 2006 018 530 A1, **2007**.
- Ume2009 T. Umecky, Y. Saito, H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 8466–8468.
- Val2002 M. H. Valkenberg, C. deCastro, W.F. Hölderich, *Green Chem.* **2002**, *4*, 88–93.
- Vil2006 J. Vila, P. Ginés, E. Rilo, O. Cabeza, L. M. Varela, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *247*, 32–39.

- Wac2001 Wacker-Chemie GmbH, Datenblatt Siliconöle 2001, München.
- Wal1914 P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* **1914**, 8, 405–422.
- Wan2005 X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 1763–1769.
- Was2000 P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- Was2003 P. Wasserscheid, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 1, 52–63.
- Wei1994 K. D. Weiss, J. D. Carlson, J. P. Coulter, *Advances in Intelligent Material Systems and Structures Volume 2, Advances in Electrorheological Fluids*; Technomic Publishing Company: Lancaster, 1994, 30–52.
- Wei2008 H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 654–670.
- Wen2003 W. Wen, X. Huang, S. Yang, K. Lu, P. Sheng, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 727–730.
- Wil1992 J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 13, 965–967.
- Win1949 W. M. Winslow, *J. Appl. Phys.* **1949**, 20, 1137–1140.
- Xu2007 R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials - Synthesis and Structure*; Wiley: Singapore, 2007, Kapitel 1,8.
- Zha1998 D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6024–6036.
- Zho2004 Y. Zhou, J. H. Schattka, M. Antonietti, *Nano Lett.* **2004**, 4, 477–481.
- Zho2008 V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2008**, 142, 67–74.
- Zhu2009 S. Zhu, R. Chen, Y. Wu, Q. Chen, X. Zhang, Z. Yu, *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2009**, 23, 207–211.
- Zuk1993 C. F. Zukoski, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1993**, 23, 45–78.



## 8. Danksagung

Mein Dank gilt zuerst Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl für das Ermöglichen dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl und am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung. Neben den wissenschaftlichen Ratschlägen und Diskussionen hatte er stets Anregungen für das tägliche Leben parat. Desweiteren ermöglichte er mir die Teilnahme an nationalen und internationalen Konferenzen und diversen Fortbildungsveranstaltungen am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung.

Ich danke weiterhin Herrn Dr. Thangaraj Selvam, der das Thema dieser Arbeit vorgeschlagen und mich bei zahlreichen Fragestellungen vor allem zum Thema poröse Materialien stets kompetent und bereitwillig beraten hat. Ich bedauere sehr, dass Herr Dr. Selvam nicht bis zum Ende der Arbeit als Ansprechpartner vor Ort zur Verfügung stand.

Daneben möchte ich mich bei Herrn Dr. Holger Böse vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung bedanken. Er hat mir das Tor zur Welt der elektrorheologischen Flüssigkeiten geöffnet, mich bei Bedarf kompetent beraten und unterstützt.

Ein weiterer Dank gilt Frau Dr. Katrin Bokelmann vom Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, die mir zum Ende meiner Arbeit als Beraterin auf dem Gebiet der porösen Materialien zur Seite stand und mich bei der Korrektur unterstützt hat.

Neben meiner Person haben an dieser Arbeit Mark Weiß, Matthias Geist und Han Lu als Forschungspraktikanten bzw. Verena Kleiner als Bacheloranwärterin aktiv im Labor mitgewirkt. Ihnen sei an dieser Stelle für Ihren Einsatz gedankt.

Ein herzlicher Dank geht an alle Personen, die in meinem Auftrag diverse Analysearbeit geleistet haben. Im Einzelnen sind dies Herr Dr. Rüdiger Bertermann (NMR), Herr Peter Löschke (Impedanzspektren, Partikelgrößenverteilung), Herr Peter Michel (Stickstoffsorption), Frau Liselotte Michels (CHNS), Herr Richard Olsowski (STA), Frau Jutta Schindler (TEM) und Herr Dr. Werner Hopp (ICP-OES). Daneben danke ich Frau Dr. Uta Helbig, Frau Katrin Zecho und Frau Alexandra Trendler für Geräteeinweisungen.

Natürlich danke ich in erster Linie allen aktiven und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Prof. Sextl und Prof. Kurth, mit denen ich am Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese meinen Arbeitsalltag bestritten habe. Hervorzuheben sind hierbei besonders unsere Sekretärin Frau Ulrike Midtbö und mein Tischnachbar Julian Wagenhöfer. Danke an Iris Haßlauer, Matthias Geist, Bastian Christ, Stefanie Munzert, Theresa Winkler, Uwe Pelz und Mark Weiß für ein stets gutes Klima in unserem Büro. Desweiteren sei noch Herrn Prof. Dr. Dirk Kurth, Frau Dr. Anna Hilbig, Herrn Dr. Guntram

Schwarz, Sandra Stockmann, Florian Häusler, Stephanie Rupp, Stefan Maisch, Wahid Tabatabai, Marco Schott und Alexandra Trendler gedankt. Danke für die zahlreichen schönen Lehrstuhlabende, an denen wir unser Arbeitsklima verbessert haben.

Ebenso gedankt sei allen Doktoranden am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung und allen Mitarbeitern des Kompetenzfeldes „Adaptive Materialien“ für die Unterstützung und Zusammenarbeit.

Schließlich gilt mein Dank den Personen, die zur Fehlerminimierung in dieser Arbeit beigetragen haben und Korrektur gelesen haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, ohne deren Beitrag diese Arbeit nicht entstanden wäre und die mich unter anderem finanziell und emotional während meines Studiums unterstützt haben. Vielen Dank, dass Ihr mich zu dem gemacht habt, was ich heute bin. Natürlich sollen an dieser Stelle auch meine Brüder Frank, Horst und Peter genannt sein, die ebenfalls großen Beitrag an meiner Persönlichkeitsfindung hatten.

Außerdem danke ich allen Freunden und Bekannten, die mein Leben abseits der Arbeit und der Chemie bereichern. Dies gilt auch für meine Vereinskollegen, die mit mir mehr oder weniger erfolgreich dem runden Leder nachjagen.

Meinen Schwiegereltern Gudrun und Theo möchte ich für jegliche Unterstützung danken. Meiner Ehefrau Stefanie danke ich für die Zeit, die wir bisher gemeinsam verbracht haben. Danke für Deine Liebe, Deine Kraft und Dein Verständnis!