

**Synthese und Charakterisierung von Polymerionogelen
basierend auf
ionischen Flüssigkeiten und Polymethylmethacrylat**

Dissertation

zur Erlangung des Grades Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Materialwissenschaft

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Institut für Chemie
der Universität Potsdam



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Bagdahn
geboren am 01.12.1985 in Strausberg

Kleinmachnow, den 20.04.2021

Datum der Disputation: 19.07.2021

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
<https://doi.org/10.25932/publishup-53287>
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-532874>

Erstbetreuer: Prof. Dr. Andreas Taubert, Universität Potsdam
Zweitbetreuer: Prof. Dr. Jiayin Yuan, Stockholm University, Schweden



Dieses Werk ist unter einer Creative Commons Lizenz vom Typ Namensnennung 4.0 International zugänglich. Um eine Kopie dieser Lizenz einzusehen, konsultieren Sie <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/> oder wenden Sie sich brieflich an Creative Commons, Postfach 1866, Mountain View, California, 94042, USA.

„Nur scheinbar hat ein Ding eine Farbe,
nur scheinbar ist es süß oder bitter,
in Wirklichkeit gibt es nur Atome im leeren Raum.“

Demokrit, ca. 400 v. Chr.

Diese Arbeit widme ich
meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

I	Abkürzungsverzeichnis.....	11
1	Einleitung.....	14
1.1...	Ionische Flüssigkeiten.....	14
1.2...	Ionogele.....	15
1.3...	Ionogelfolien.....	16
1.3.1	Ionogelfolien für elektrische Bauteile.....	17
1.4...	Ionogelvliese.....	18
1.4.1	Antimikrobielle Filtration.....	18
2	Zielstellung dieser Arbeit.....	20
3	Grundlagen und Messmethoden.....	21
3.1...	Ionische Flüssigkeiten.....	21
3.1.1	Struktur und Eigenschaften.....	23
3.2...	Ionogele.....	25
3.3...	Elektrisch halbleitende Ionogelfolien.....	28
3.3.1	Elektrische Leitfähigkeit.....	28
3.3.2	Halbleiter.....	31
3.3.3	Flüssige Halbleiter.....	33
3.3.4	Elektrisch halbleitende Ionogele.....	35
3.3.5	Diskontinuierlicher Gießprozess.....	37
3.4...	Analytik halbleitender ionischer Flüssigkeiten und Ionogele.....	38
3.5...	Antimikrobiell aktive Ionogelvliese.....	40
3.5.1	Antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten.....	40
3.5.2	Halogenidometallat basierende ionische Flüssigkeiten.....	41
3.5.3	Antimikrobiell wirksame Ionogele.....	43
3.5.4	Elektrospinnen.....	44
4	Ergebnisse und Diskussion.....	48
4.1...	Systematik der untersuchten ionischen Flüssigkeiten und Ionogele.....	48
4.2...	Elektrisch halbleitende ionische Flüssigkeiten und Ionogelfolien.....	50
4.2.1	Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten.....	50
4.2.2	Charakterisierung der Ionogelfolien.....	56
4.2.3	Diskussion.....	63
4.3...	Antimikrobiell aktive Ionogelvliese.....	72
4.3.1	Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten.....	72
4.3.2	Charakterisierung der elektrogenesponnenen Ionogelvliese.....	76
4.3.3	Diskussion.....	83
5	Zusammenfassung.....	89
6	Ausblick.....	93
7	Danksagung.....	94
8	Eigenständigkeitserklärung.....	96
9	Experimentalteil.....	97

9.1...	Kurzschreibweise der ionischen Flüssigkeiten und Ionogele.....	97
9.2...	Verwendete Chemikalien und Methoden.....	98
9.2.1	Trockene Reagenzien und Lösungsmittel.....	99
9.2.2	PMMA Synthese.....	99
9.2.3	Synthese der elektrisch halbleitenden ionischen Flüssigkeiten: 1-Methyl-3-alkylimidazoliumtriiodid.....	100
9.2.4	Synthese der Vorläufer für antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten: 3-Alkyl-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid CxMImCl.....	103
9.2.5	Synthese der antimikrobiell aktiven ionischen Flüssigkeiten: Bis-(1-alkyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II) CxMIm ₂ CuCl ₄	109
9.2.6	Präparation der Ionogelfolien.....	113
9.2.7	Elektrospinnprozess.....	115
9.2.8	Analysemethoden.....	115
9.3...	Genutzte Software.....	122
10	Literaturverzeichnis.....	123
11	Abbildungsverzeichnis.....	140
12	Tabellenverzeichnis.....	145
13	Anhang.....	147

I Abkürzungsverzeichnis

A	Ampere
Å	Angström
Äq	Äquivalent
ATR-IR	abgeschwächte Totalreflexionsinfrarot-Spektroskopie (engl.: attenuated total reflexion infrared spectroscopy)
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BDS	Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie (engl.: broadband dielectric spectroscopy)
ber	berechnet
bs	breites Singulett (engl.: broad singulet)
c	Konzentration
°C	Grad Celsius
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: differential scanning calorimetry)
dd	Dublett vom Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie (engl.: density functional theory)
E	elektrisches Feld
e	Elementarladung
E _{gap}	Bandlückenenergie (engl.: energy gap)
engl	aus der englischen Sprache
ES	Elektrospinnen (engl.: electrospinning)
ESI	Elektrosprayionisation
eV	Elektronenvolt
exp	experimentell
FIR	Ferninfrarot-Spektroskopie
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
gef	experimentell gefunden
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
Δ _{fus} H	Schmelzenthalpie
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie (engl.: high-resolution mass spectrometry)

HSE	ein Funktional der DFT, nach Heyd, Scuseria und Ernzerhof
Hz	Hertz
IG	ionisches Gel/ Ionogel (engl.: ionogel)
IL	ionische Flüssigkeit (engl.: ionic liquid)
ILLC	flüssigkristalline IL (engl.: ionic liquid liquid crystal)
IQA	Interquartilsabstand des Histogramms
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry)
K	Kelvin
L	Liter
λ	Wellenlänge
M	molare Masse
m	Meter
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
Me	Metallatom
min	Minute
Min-Max	gesamter Datenbereich des Histogramms
mol	Einheit der Stoffmenge
MRSA	Methicillin-resistenter Staphylococcus aureus
MS	Massenspektrometrie
M_w	Molekulargewicht
n	Stoffmenge
N_2	Stickstoff
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: nuclear magnetic resonance)
o	ortho
p	para
PBE	ein Funktional der DFT, nach Perdew, Burke und Ernzerhof
PDI	Polydispersitätsindex
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	Einheit der chemischen Verschiebung (engl.: parts per million)

PS	Polystyrol
q	Quartett
quin	Quintett
R	Reflexion
R_{Probe}	Reflexion der Probe
R_{TiO_2}	Reflexion von TiO_2
R_{∞}	Gesamtreflexion der Probe
rel. E.	relative Einheit
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit (engl.: room temperature ionic liquid)
s	Singulett
σ	elektrische Leitfähigkeit
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl.: scanning electron microscopy)
SiO_2	Siliziumdioxid
T	Temperatur
t	Triplett
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TiO_2	Titandioxid
U	elektrische Spannung
UV-VIS	Spektroskopie im Bereich des ultravioletten und sichtbaren Lichtspektrums (engl.: ultraviolet-visible)
V	Volt
VASP	Programmpaket für quantenmechanische Berechnungen (Akronym, engl.: vienna ab initio simulation package)
WAXS	Weitwinkelröntgenstreuung (engl.: wide angle X-ray scattering)
wt %	Massenanteil (veraltet Gewichtsprozent, engl.: weight percent)
X	Halogenatom

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese und Charakterisierung verschiedener Hybridmaterialien vorgestellt. Hybridmaterialien bestehen aus mindestens zwei Komponenten. Eine Komponente bilden dabei Salze, welche vielfältige Funktionen aufweisen und sogar bei Raumtemperatur flüssig sein können. Matrix- oder Gerüstsubstanzen, die diese Salze als Gel stabilisieren, stellen die zweite Komponente dar.¹ Hybridmaterialien solchen Aufbaus werden Ionogele genannt. Sie können eine Vielzahl von physikalisch und chemisch interessanten Substanzen, wie ionische Flüssigkeiten oder Nanopartikel, für die Anwendung in funktionellen Materialien nutzbar machen.¹ So können diese Materialien anschließend in Objekte oder Gegenstände des täglichen Gebrauchs wie zum Beispiel funktionellen Oberflächen, Sensoren, smart materials oder (flexibler) Elektronik Anwendung finden.²⁻⁶ Aber auch für Applikationen in den Feldern der sterilen Filtration, optischen Sensorik und in Flüssigkristalldisplays sind sie geeignet.^{3,7,8} Im Bereich der Katalyse, Filtration, flexible sowie gedruckte Elektronik steht diese Materialklasse im Fokus der aktuellen Forschung und Entwicklung.⁹

Das Ziel dieser Arbeit ist es, zu einem besseren Verständnis der Ionogele in den Bereichen der sterilen Filtration und der flexiblen Elektronik, beizutragen. Dabei liegen die Schwerpunkte einerseits auf der Synthese und Charakterisierung der verwendeten Salze und andererseits auf der Erzeugung von Ionogelen in Form von Folien und Vliesen.

1.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs, von engl.: ionic liquids) sind eine Untergruppe der Salze. Sie sind ausschließlich aus positiv und negativ geladenen Ionen, den Kationen und Anionen, aufgebaut. Im Gegensatz zu klassischen Salzen wie Kochsalz (Natriumchlorid, symmetrische Ionen, Schmelzpunkt: 803°C) sind die Ionen der ILs meist größer, weniger symmetrisch und mehratomig.¹⁰ Daher bilden ionische Flüssigkeiten eine separate Untergruppe der Salze, welche unterhalb von 100°C flüssig sind.¹¹ In Abbildung 1 ist der Vergleich zwischen Salzen und ionischen Flüssigkeiten gezeigt. Die Abgrenzung der ILs von allgemeinen Salzen durch die Schmelztemperatur von maximal 100°C wird heutzutage weiter gefasst.¹² Aktuell werden ionische Flüssigkei-

ten als Lösungsmittel, die vollständig aus Ionen bestehen, definiert.^{13,14} Mindestens eines, der meist aus Kohlenstoffatomen aufgebauten Ionen, verfügt über eine delokalisierte ionische Ladung und erschwert so die Bildung eines energetisch günstigen Kristallgitters.¹⁵ Deshalb weist diese Substanzklasse derart niedrige Schmelztemperaturen auf. Bei Raumtemperatur flüssige ILs werden auch als RTILs (von engl.: room temperature ionic liquids) bezeichnet. Eine Darstellung des Zusammenhangs der Ionengeometrie und damit einhergehenden Ordnung ist in Abbildung 1 visualisiert.

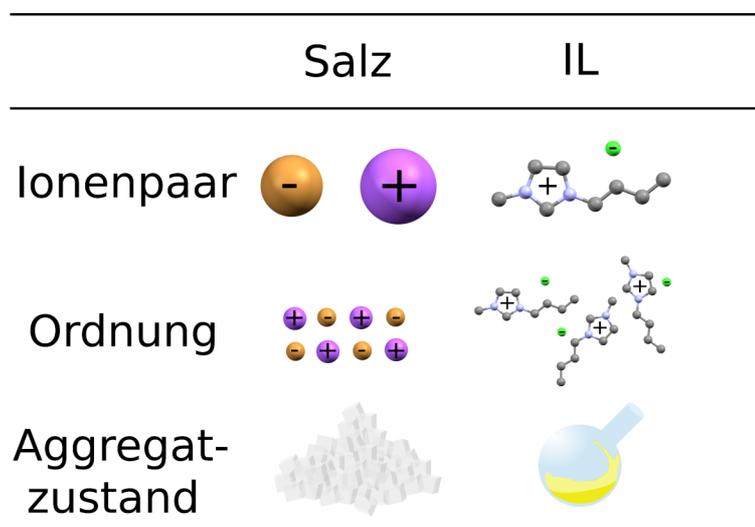


Abbildung 1: Vergleichende schematische Darstellung der Ionengeometrie, der Ionenordnung sowie des Aggregatzustandes (< 100°C) in typischen Salzen (links) und ionischen Flüssigkeiten (rechts)

Durch die vielen Möglichkeiten Kationen und Anionen zu kombinieren, gibt es mindestens eine Million mögliche Anion-Kation-Paarungen.¹⁶ Infolge dieser Kombination erhalten die resultierenden ILs verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften. Gleichzeitig ist es so möglich, die physikochemischen Eigenschaften je nach Anforderung einzustellen. Dadurch werden ILs zu interessanten und gefragten Substanzen für Naturwissenschaften und Technik.⁹

1.2 Ionogele

Ionische Flüssigkeiten sind für diverse Anwendungen in den Materialwissenschaften aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften, wie zum Beispiel hervorragende elektrische und thermische Stabilität, von Interesse. Als problematisch für die Verwendung der ILs in einigen Einsatzbereichen, wie der Elektronik, Beschichtung oder Festphasenkatalyse, stellt sich der niedrige Schmelzpunkt und der damit verbundene flüssige Aggregatzustand heraus. Um eine IL dennoch für derartige Applikationen einsetzen

zu können, kann diese in eine Matrix eingebettet werden, sodass die beiden Haupteigenschaften von Feststoffen, mechanische Stabilität und strukturelle Beständigkeit, für ILs nutzbar werden.¹⁷ Eine Möglichkeit, Flüssigkeiten in ein Material zu integrieren, ist die Herstellung von sogenannten Gelen. Gele bestehen gemäß der Definition der IUPAC (Internationale Union für reine und angewandte Chemie, von engl.: International Union of Pure and Applied Chemistry) aus einer netzwerkbildenden Komponente, die sich durch das Material erstreckt, sowie einer Flüssigkeit, die sich innerhalb des Netzwerkes befindet.¹⁸ Für den Fall, dass ionische Flüssigkeiten das Netzwerk durchdringen, spricht man von Ionogelen (IGs, von engl.: ionogels).^{19,20} In den entstehenden Gelen werden die Eigenschaften der Matrix, wie beispielsweise die mechanische Stabilität, mit den funktionellen und chemischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten vereint.^{9,21} Neben lumineszierenden, photochemisch aktiven oder magnetischen Materialien existieren auch ionenleitende und mechanisch robuste sowie flexible Ionogele.^{22–31} Einen guten Überblick über die vielfältigen Anwendungsfelder der Ionogele in der heterogenen Katalyse, in medizinischen Anwendungen, in elektronischen Bauteilen, als Sensoren, für die Oberflächenbehandlung, für Beschichtungen, für elektrochemische Anwendungen, als Membranen zur Filtration und für Brennstoffzellen, als Aktoren sowie als leitfähige Membranen für Batterien und Kondensatoren liefern Kavanagh *et al.*³²

Bei all diesen Anwendungen besteht die Herausforderung darin, eine Matrix zu wählen, welche die Eigenschaften der speziell auf die Anwendung abgestimmten ILs im resultierenden Material erhält. Die Matrix kann aus verschiedenen Materialien bestehen, wobei der Fokus dieser Arbeit auf Polymerionogelen, welche als Matrixsubstanz Polymere verwenden, liegt.

Im Folgenden werden zwei wichtige Techniken zur Erzeugung von Polymerionogelen, die resultierenden Gele sowie deren mögliche Anwendungen vorgestellt.

1.3 Ionogelfolien

Die Produktion von dünnen Polymerfilmen steht in engem Zusammenhang mit dem Aufkommen der Foto- und Filmindustrie in den 1890er Jahren.³³ Auf Zelluloid basierende Polymerlösungen werden auf ebene Flächen und nach Weiterentwicklungen auf rotierenden Bändern aufgetragen. Anschließend wird das Lösungsmittel, zum

Beispiel durch Verdampfen, entfernt. Die damals vor allem aus Zelluloid produzierten Lösemittelgießfolien sind sehr dünn sowie gleichmäßig. Diese Dünnschichttechnik wurde speziell für photographische Filme entwickelt. In den folgenden Jahrzehnten wurden weitere Techniken wie die Extrusion erfunden, die die Produktion durch Lösemittelgießfolien ablösen.³³ Aufgrund der hohen Qualitätsanforderungen an Polymerfolien wird das Gießen von Folien aus einer Lösung heutzutage wieder attraktiver.³⁴ So weisen Lösemittelgießfolien eine sehr geringe Dickentoleranz, hohe optische Reinheit, Spannungsfreiheit, Dimensionsstabilität und hohe Temperaturstabilität auf.³⁴ Mit dieser Technik lassen sich kontinuierlich Folien aus Polymeren sehr hoher Molmassen, nicht schmelzbaren oder temperaturempfindlichen Materialien sowie Additiven erzeugen. Gleichzeitig können die Polymere durch diese Technik mit einem hohen Füllgrad verschiedener Additive realisiert werden. Durch den vergleichsweise langsamen Prozess des Filmgießens steigt die optische Qualität wie beispielsweise die Transparenz und die Schlierenfreiheit des Polymers. Damit ist diese Technik für optische Anwendungen weiterhin prädestiniert.³⁴ Die auf diese Weise erzeugten Folien können auch in der Elektrik und Elektronik eingesetzt werden. Heutzutage werden solche Folien unter anderem in Lautsprechern für Smartphones und Tablets, in Kondensatoren, Ultrafiltrationsmembranen und der Medizintechnik verwendet.^{33,34} So werden weltweit jährlich etwa 1,2 Milliarden Quadratmeter Hochleistungsfolien für Displays gegossen.³⁴ Im Labor können mit Hilfe dieser Technik problemlos homogene Polymerfilme unterhalb der Schmelztemperatur des Polymers mit einer Vielzahl von Additiven erzeugt werden. Daher ist diese Technik für die Erzeugung von Polymerionogelen gut geeignet.

1.3.1 Ionogelfolien für elektrische Bauteile

Polymere und Polymerfolien können in der Elektrik und Elektronik nicht nur als Isolatoren, wie zuvor beschrieben, eingesetzt werden. Polymerionogele in Form von gegossenen Ionogelfolien können bewusst für Zielanwendungen konzipiert und hergestellt werden, in dem geeignete Additive gezielt eingesetzt werden. Dadurch können solche Folien elektrische oder ionische Ladungsträger leiten, antistatisch wirken oder als optisch aktive Materialien verwendet werden.^{33,35} So ist es auch denkbar ionogelbasierte Polymerfolien direkt als elektrisch halbleitende Materialien und elektrische Bauteile herzustellen. Die elektrischen Eigenschaften und die resultierenden Anwendungen solcher Folien sind unter anderem Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

1.4 Ionogelvliese

Die meisten Ionogele werden als großvolumige Objekte wie Folien, Zylinder oder Halbzeuge mit kleinen spezifischen Oberflächen produziert.^{9,21} Für etliche Anwendungen, zum Beispiel in der Filtration, der heterogenen Katalyse oder der Sensorik müssen die Ionogele eine vergleichsweise große Oberfläche und eine zur Anwendung passende Porosität besitzen.

Um Polymere aus Lösungen gezielt in eine solche Form mit definierten Oberflächeneigenschaften zu bringen, bietet sich das Elektrosponnverfahren an. Durch Anton Formhals wurde dieses Verfahren bis zur industriellen Reife entwickelt und 1929 in einem Patent das erste Mal als technisch realisierbarer Prozess zur Textilfasererzeugung beschrieben.³⁶ Durch diese Technik können unter anderem sehr feine Faservliese hergestellt und beispielsweise für die Filtration oder zur Oberflächenmodifikation verwendet werden.

Das Elektrosponnen von Ionogelen ist ein vielversprechender und unkomplizierter Ansatz, um funktionelle Materialien basierend auf IGs mit großen inneren Oberflächen zu generieren.³⁷ Die Erzeugung von elektrogewebenen IGs ist bisher eine relativ neue Entwicklung. Daher ist die Anzahl an Fachveröffentlichungen verhältnismäßig gering. Gleichzeitig ist aber mit einer Vielzahl von Forschungsergebnissen in der Zukunft zu rechnen.³⁷

1.4.1 Antimikrobielle Filtration

Eine Anwendung von Filtern besteht in der Erzeugung von sterilen Gasen mittels Feinstfiltration. Durch die Übertragung von Erregern auf dem Luftweg werden die Hygienemaßnahmen zum Beispiel für Operationssäle oder medizinische Einrichtungen deutlich erschwert.³⁸ Dies ist vor allem bei aerogen übertragbaren Krankheiten, wie Tuberkulose, Aspergillose und Influenza, aber auch bei Masern, Windpocken sowie Coronaviren der Fall.³⁹ Daher liegt ein Hauptaugenmerk auf sterilen Gasen, um in Räumen oder Bereichen durch einen leichten, konstanten Überdruck ein Eindringen aerogen übertragener Keime oder Stäube zu verhindern. Die Erzeugung solcher Gase kann durch den Prozess der Feinstfiltration erfolgen. Dabei werden sehr kleine Partikel wie Stäube und Pollen sowie Bakterien und Viren aus einem Gasstrom entfernt.⁴⁰ Hierfür werden, je nach den abzutrennenden Stoffen, angepasste Filtermate-

rialien genutzt. Diese können aus den unterschiedlichsten porösen Materialien hergestellt werden.

Die sterile Luft wird neben den Bereichen Medizin, Pharmazie und Biotechnologie auch in verschiedenen anderen Industriezweigen wie Mikroelektronik verwendet. So bedarf es vor allem in der Lebensmittelindustrie, besonders in Molkereien und bei der Getränkeabfüllung, aber auch bei der Wein- und Bierherstellung der Zufuhr von steriler Luft.

Weiterhin werden seit längerem beispielsweise Filter mit einer zusätzlichen funktionellen Komponente, wie etwa Sensoreigenschaften oder antimikrobieller Aktivität, eingesetzt.⁴¹ Dabei gibt es je nach Wirkungsmechanismus verschiedene Zusätze, welche die auftreffenden Mikroben nicht nur aufhalten, sondern eliminieren und die Bildung eines Biofilms unterdrücken. Dadurch wird die Filterleistung über einen verlängerten Einsatzzeitraum gewährleistet.⁴²

Die Demonstration und Charakterisierung des Elektrosponnverfahrens als Technik zur Gewinnung von Ionogelfaservliesen ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit.

2 Zielstellung dieser Arbeit

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Synthese und Charakterisierung von Polymerionogelen mit dem Ziel praktisch nutzbare Ionogelfolien und Ionogelvliese herzustellen.

Die Synthese der Polymerionogele beruht auf dem Modellpolymer Polymethylmethacrylat (PMMA) und ionischen Flüssigkeiten als Additive. Hier kommen die vielfach verwendeten auf Imidazolium basierenden ILs zum Einsatz. Die Anwendung zweier ionogelbildender Methoden, das Filmgießen und Elektrospinnen, liefert funktionelle Ionogelfolien und Ionogelvliese. Die Funktionalität der Gele resultiert aus den Eigenschaften der eingebetteten ionischen Flüssigkeiten.

Zur Charakterisierung der synthetisierten ILs sowie zur Überprüfung des Transfers der Eigenschaften auf die Ionogele kommen zahlreiche Analysetechniken zum Einsatz. Zu diesen zählen unter anderem thermogravimetrische Analyse, dynamische Differenzkalorimetrie, spektroskopische Methoden, dielektrische Spektroskopie sowie Weitwinkelröntgenspektroskopie.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei Modellsysteme eingehender betrachtet. Zunächst soll ein Modellsystem entwickelt werden, das die Herstellung von homogenen, elektrisch halbleitenden Ionogelfolien zum Ziel hat. Als Grundlage hierfür sollen elektrisch halbleitende ionische Flüssigkeiten synthetisiert werden, die mittels der Technik des Filmgießens in Polymerionogelfolien überführt werden sollen. Die Folien werden anschließend auf einen erfolgreichen Transfer der elektrischen Eigenschaften hin untersucht. Eine praktische Anwendung solcher Folien wäre vor allem in den Bereichen der Elektronik, Sensorik und Photovoltaik denkbar.

Im Gegensatz zum ersten Modellsystem werden beim zweiten System Ionogelvliese hergestellt, die eine antimikrobielle Aktivität aufweisen sollen. Das Augenmerk liegt hierbei auf der Synthese besonders feinporiger Vliese. Das Additiv dieser Vliese soll eine antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeit bilden. Durch die Technik des Elektrospinnens sollen die IL und das Polymer PMMA in ein Ionogelvlies transferiert werden, welches anschließend charakterisiert wird. Insbesondere die Einsatzmöglichkeit als Filter für sterile Gase in der Medizintechnik oder Lebensmittelindustrie machen solche Vliese attraktiv.

3 Grundlagen und Messmethoden

3.1 Ionische Flüssigkeiten

Die Substanzklasse der ionischen Flüssigkeiten befindet sich heutzutage stark im Fokus von Forschungsgruppen aus den Bereichen Chemie, Physik und den Materialwissenschaften. Obwohl sie als „neuartige Lösungsmittel“ bezeichnet werden, ist das Phänomen der niedrigschmelzenden, organischen Salze seit Längerem bekannt. Schon 1876 unternimmt Ramsay Untersuchungen an Pyridin- und Picolinderivaten unter Einfluss von Halogenwasserstoffen und beschreibt kristalline Verbindungen mit Schmelzpunkten von 79°C und 85°C.⁴³ 1888 finden S. Gabriel und J. Weiner Ethanolammoniumnitrat, welches einen Schmelzbereich von 52 - 55°C aufweist.⁴⁴ Die erste nachweislich bei Raumtemperatur flüssige IL (RTIL, von engl.: room temperature ionic liquid) ist das Ethylammoniumnitrat. Dieses besitzt einen Schmelzpunkt von 12°C und wurde 1914 vom deutschen Chemiker Paul Walden entdeckt.⁴⁵

1944 patentiert Hurley ein Verfahren zur Aluminiumabscheidung aus aluminiumchloridbasierten ILs.^{46,47} Diese ionischen Flüssigkeiten sind aufgrund ihrer Korrosivität und Feuchtigkeitsempfindlichkeit nicht stabil.⁴⁸ In den 1980er Jahren untersuchen Boon *et al.* auf Aluminiumverbindungen basierende sowie bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeiten. Sie werden als Reaktionsmedium für organische Reaktionen benutzt. Dadurch kann die Gruppe um Boon bei Friedel-Crafts-Reaktionen auf inerte organische Lösungsmittel verzichten.⁴⁹ Erst im Jahr 1992 entdecken Wilkes und Mitarbeiter ILs mit organischen Kationen. Diese sind unter atmosphärischen Bedingungen stabil und werden deshalb heutzutage als typisch für ionische Flüssigkeiten angesehen.⁵⁰ Es zeigt sich, dass ionische Flüssigkeiten durch ihre einzigartigen physikalischen Eigenschaften eine herausragende Substanzklasse sind und damit einen Schwerpunkt des Forschungsinteresses bilden.^{11,48,51} Ab etwa dem Jahr 2000 steigt die Anzahl der Publikationen unter anderem durch die Arbeiten von Welton sowie Rogers und Seddon deutlich an (Abbildung 2).^{16,52,53}

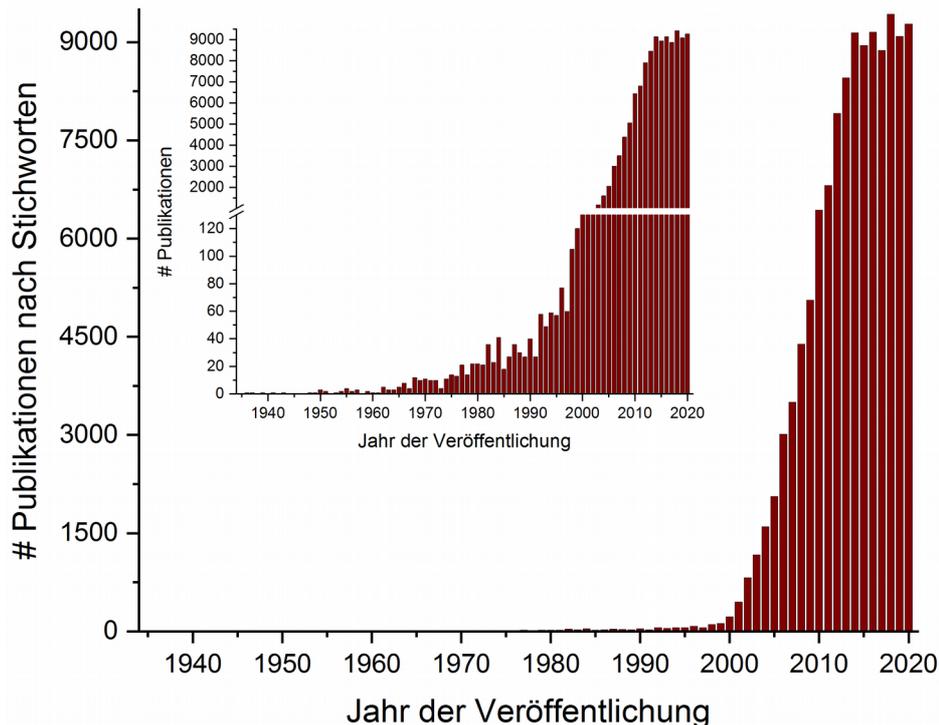


Abbildung 2: Anzahl der erschienenen Publikationen mit den Suchbegriffen „ionic liquid“ pro Jahr; die eingebettete Grafik zeigt Publikationen mit einer kleinschrittigeren y-Achsenkalierung bis zum Jahr 2000 zur besseren Sichtbarkeit der Publikationsentwicklung vor diesem Jahr; anschließend erfolgt eine Unterbrechung der y-Achse von 130 bis 1000 Publikationen sowie eine grobschrittigere Achsenkalierung bis zum Jahr 2020; <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

Seit 2002 ist das erste kommerzielle Verfahren auf Grundlage von ionischen Flüssigkeiten bei der BASF SE (ehemals „Badische Anilin- & Soda-Fabrik“) in Betrieb.⁵⁴ Das von ihnen entwickelte BASIL-Verfahren (zweiphasige Säurebeseitigung durch ionische Flüssigkeiten, von engl.: Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids, Abbildung 3) setzt 1-Methylimidazol ein, um Salzsäure aus einem Prozess zu entfernen.⁵⁵ Dies geschieht durch Protonierung des 1-Methylimidazols und Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zur ionischen Flüssigkeit. Die entstandene ionische Flüssigkeit kann als separate, nicht mischbare Phase vom Produktstrom abgetrennt werden. Nach Abtrennung der bei Raumtemperatur zähflüssigen IL-Phase kann durch Deprotonierung des Methylimidazoliumchlorids, beispielsweise im Ionenaustauscher, die Rückreaktion zur nichtionischen Verbindung Methylimidazol sowie die Bereitstellung von Salzsäure erfolgen.⁵⁵ Anschließend ist es möglich, die beiden nichtionischen Komponenten der Reaktion in die jeweiligen Reaktionsschritte zurückzuführen und so die beiden Substanzen in einem geschlossenen Kreislauf zu verwenden. Der Einsatz der ionischen Flüssigkeit ermöglicht eine besonders ressourceneffi-

ziente Reaktionsführung, da Abfallströme vermieden werden. Diese Reaktion ist demnach ein Beispiel für eine nachhaltige Prozessführung, ermöglicht durch den Einsatz von ILs.

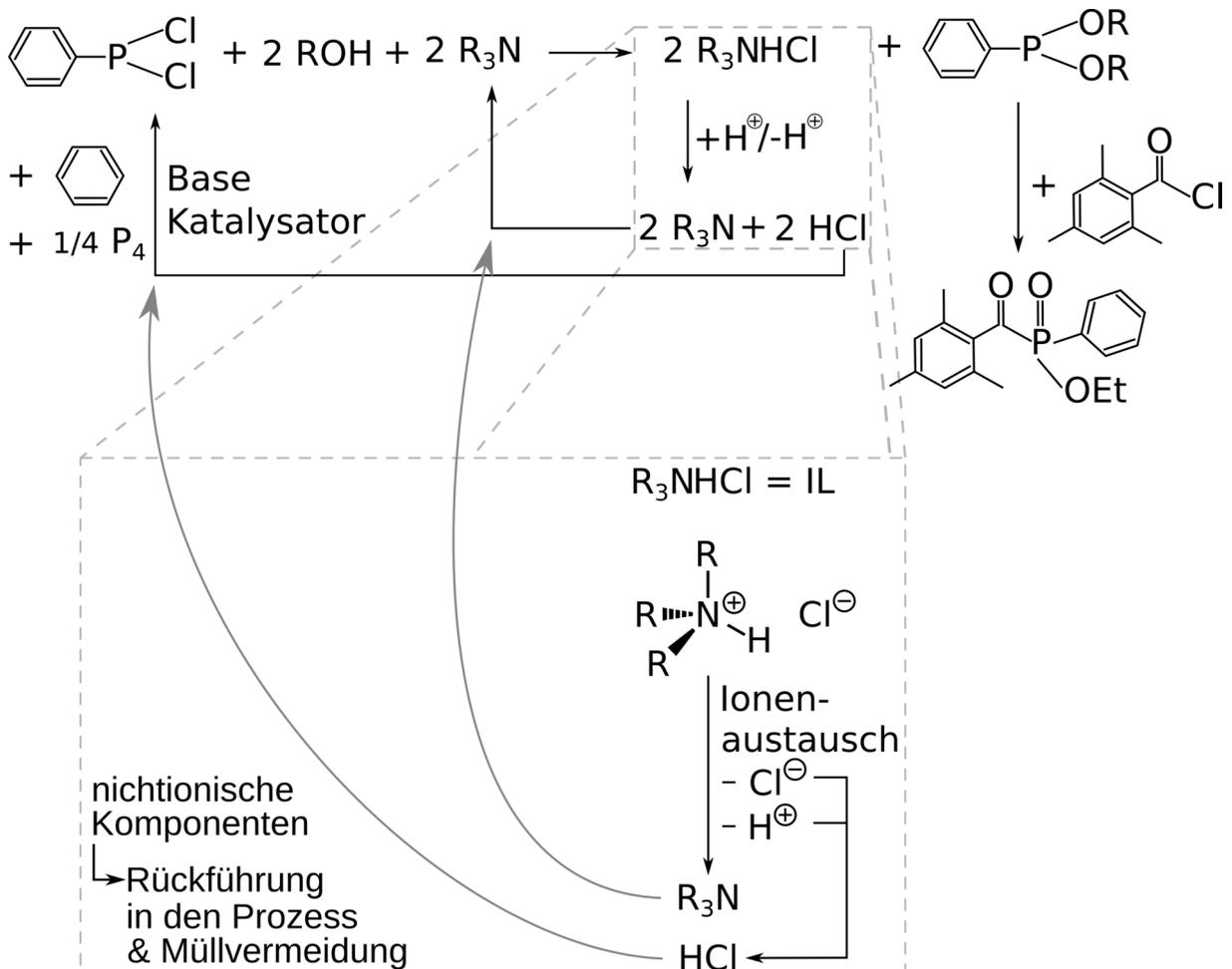


Abbildung 3: Allgemeine Reaktionsgleichung BASIL-Prozess, nach Maase^{54,55}

3.1.1 Struktur und Eigenschaften

Struktur und Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten sind das Resultat der Kombination von Anionen und Kationen, schematisch in Abbildung 1 dargestellt, aus denen die ILs aufgebaut sind.

In den meisten Fällen bilden organische Ionen das Kation. Die elektrische Ladung ist dabei üblicherweise an oder in räumlicher Nähe eines nichtmetallischen, mehrfach-substituierten Heteroatoms wie Stickstoff, Schwefel oder Phosphor lokalisiert. Weisen diese Heteroatome verschiedene Substituenten auf, kann die Geometrie der entstehenden Kationen auf sehr vielfältige Weise verändert werden. So ist es möglich, tetraedrische, ringförmige oder aromatische Geometrien im Kation zu erzeugen. Durch gezielte Modifikationen der Struktur des Kations können die physikalischen Ei-

enschaften der ILs eingestellt und an die jeweiligen Anwendungsbedürfnisse angepasst werden. So beruht das Schmelzen der ILs auf den gleichen physikalischen Prinzipien klassischer ionischer Verbindungen, wie dem Eingangs erwähnten Kochsalz. Je größer die Ionenradien und desto kleiner die auftretende Ladung ist, um so geringer ist die zum Überwinden der Bindung benötigte Energie, welche zum Schmelzen aufgewendet werden muss. Dadurch sinkt der Schmelzpunkt der Substanz.⁵⁶ Durch die starke Asymmetrie bei mindestens einem der Ionen grenzen sich die ionischen Flüssigkeiten von den Salzschnmelzen ab. Diese Asymmetrie wirkt der starken Ordnung, welche durch die ionischen Wechselwirkungen entsteht, entgegen. Dadurch wird die Kristallisation unterdrückt, wodurch die ILs einen flüssigen Aggregatzustand über weite Bereiche aufweisen.⁵⁶

Die Anionen der ionische Flüssigkeiten können auf vielseitige Art und Weise gebildet werden.⁴⁸ Wie schon durch Paul Walden an Nitrationen beschrieben, eignen sich zum Beispiel Säureanionen wie Sulfat, Acetat oder *p*-Toluolsulfonat.⁴⁵ Diese können direkt als Anion eingesetzt werden. Genauso finden die Elemente der siebten Hauptgruppe Verwendung als negativ geladene Ionen. Neben Walden, haben auch Boon *et al.* Halogenidionen und darauf aufbauend Komplexionen aus Halogenen und Aluminium als Anionen genutzt.^{45,49} Die so erzeugten Metallkomplexionen sind elektrisch negativ geladen und werden als Metallate bezeichnet. Sie werden zum Beispiel im Bereich der Katalyse eingesetzt. Hierbei generiert die Kombination aus Anion und Kation die funktionellen, chemischen sowie physikalisch interessanten Eigenschaften über die chemische Struktur.⁵⁷

Die Ionenpaare der ILs beeinflussen nicht nur ihre direkt benachbarten Moleküle. Durch das komplexe Zusammenspiel zahlreicher Wechselwirkungen interagieren sie auch mit weiter entfernten Molekülen über ihr ausgedehntes Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen.⁵⁸ Aus diesem Grund entsteht ein supramolekulares Netzwerk, weshalb ILs auch als supramolekulare Flüssigkeiten bezeichnet werden.^{56,59} Die Reichweite ihrer Ordnung liegt zwischen normalen Lösungsmitteln, welche nur lokale Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen ausbilden und typischen Salzen mit einer starken Fernordnung, die teilweise makroskopisch sichtbar ist.

Ionische Flüssigkeiten weisen im Allgemeinen eine vergleichbar niedrige Schmelztemperatur und eine relativ hohe thermische Stabilität auf. Neben diesen ther-

mischen Eigenschaften zeigen ILs außerdem ein hohes Solvatationsvermögen, vernachlässigbar niedrigen Dampfdruck, hohe ionische und elektrische Leitfähigkeiten und ein breites elektrochemisch nutzbares Arbeitsfenster.^{11,60} So werden ILs heutzutage in der Industrie unter anderem in Prozessen der Chlorierung, Fluorierung, Säureabtrennung, Extraktivdestillation, Olefindimerisierung, Hydrosilylierung, Galvanotechnik, als Schmiermittel sowie für die Gasabtrennung und -kompression verwendet.^{55,61}

3.2 Ionogele

Ionogele sind, wie schon in der Einleitung Kapitel 1.2 *Ionogele* beschrieben, aus einer netzwerkbildenden Komponente und einer netzwerkfüllenden ionischen Flüssigkeit aufgebaut. Die in dieser Arbeit vorliegenden Ionogele basieren auf einem Polymer als Matrix und könnten nach Definition der IUPAC auch als Polymergele bezeichnet werden.⁶² Die Bezeichnung als „Ionogel“ ist jedoch in der Wissenschaft weit verbreitet, daher wird diese Bezeichnung verwendet. Eine Klassifizierung der verschiedenen Ionogele kann anhand der Matrix in drei Typen erfolgen.^{1,9,63,64} Demzufolge gibt es, je nach verwendeter Matrix anorganisch, organisch und hybrid basierte Ionogele, wie in Abbildung 4 unter anderem nach Le Bideau *et al.* dargestellt.

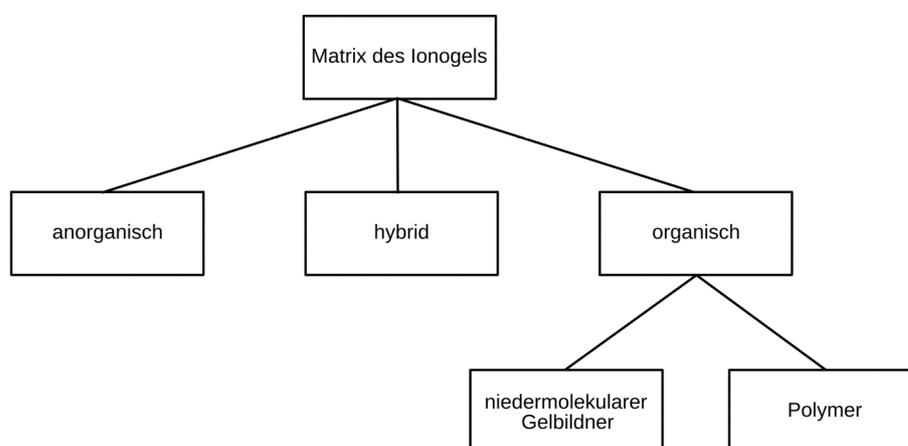


Abbildung 4: Klassifizierung des Ionogels anhand der Matrix

Anorganische Substrate wie Metalloxide, Keramiken oder Gläser können als Matrix für anorganisch basierte Ionogele verwendet werden. Außerdem können anorganische Partikel als Ionogelmatrix eingesetzt werden. Werden ILs in nanoporöse Oxidmatrices wie Zinnoxid oder Titanoxid eingeschlossen, entstehen durch Gelierung anorganische IGs.⁶³ Auch Dispersionen von Kohlenstoffnanoröhren oder modifiziertem Graphenoxid formen durch physikalische π - π -Wechselwirkungen ein anorganisches

Gel.^{63,65} Besonders Silica-Netzwerke sind in der Literatur häufig als anorganische Matrixbestandteile zu finden. Sie zeichnen sich vor allem durch ihre mechanische und thermische Stabilität aus. Durch die Verwendung von Silicavorläufern oder Partikeln lassen sie sich in vielfältige Formen direkt zu makroskopischen Objekten synthetisieren.^{9,28}

Werden organische und anorganische Matrixbestandteile gemischt, spricht man von hybriden Ionogelen. Dies ist beispielsweise bei der Verwendung von organischen Polymeren und anorganischen Zuschlagstoffen oder Additiven der Fall. Die Verwendung von anorganischen Additiven in IL-Polymer-Systemen kann der Eigenschaft der IL, in Polymeren als Weichmacher zu fungieren, entgegenwirken.⁶³ Andererseits wirkt die IL in solchen Systemen als vermittelndes und stabilisierendes Agens, um Polymere und anorganische Additive besser zu verbinden und so die Stabilität des Ionogels oder die Menge des Zuschlagstoffs zu erhöhen.⁹

Organisch basierte Ionogele werden anhand der molekularen Größe des organischen Gelbildners klassifiziert. Zum Einsatz kommen niedermolekulare Gelbildner, welche mit der ionischen Flüssigkeit nach der Gelbildung ein verzweigtes Netzwerk bilden und allgemein als organische Gelatoren bezeichnet werden. Außerdem können Polymere zur Bildung von organischen Ionogelen eingesetzt werden.⁶³ Dabei kommen sowohl lineare als auch verzweigte Polymere zum Einsatz.

Die beiden Komponenten der polymerbasierten Ionogele können entweder vor oder nach der Polymerisation der Matrix kombiniert werden. So können Monomere des Polymers direkt in der IL gelöst werden und die Matrix entsteht *in situ* durch Polymerisation.⁶⁶ Alternativ kann die IL nach der Polymerisation der Matrix hinzugefügt werden. So kann beispielsweise die Ionogelbildung durch Quellen des Polymers oder des Polymerformkörpers in der IL erfolgen. Dieser Vorgang wird auch als Imprägnierung bezeichnet.⁶⁶ Alternativ kann die IL zu einer Polymerlösung gegeben werden. Diese IL-Polymer-Lösung kann weiterverarbeitet werden, um eine gewünschte Form zu erhalten.

Beispiele für Prozesse zur Formgebung sind das Elektrosplennen oder das Gießen von Polymer- bzw. Ionogelfilmen.^{33,37} In beiden Prozessen wird das anfangs dem Polymer zugesetzte Lösungsmittel entfernt, wodurch das gewünschte Ionogel resultiert.

Neben dieser Klassifizierung basierend auf der enthaltenen Matrix, können Ionogele außerdem nach der Art der Verknüpfung der Matrixmoleküle oder in Abhängigkeit von der molekularen Größe der matrixbildenden Einheiten unterschieden werden. Bei ersterem erfolgt die Differenzierung in kovalente Bindungen und eine Vielzahl physikalischer Wechselwirkungen.^{1,18,19} Die Unterscheidung anhand der molekularen Größe der Matrix erlaubt die Einteilung in makromolekulare, kollidale sowie molekulare IGs.¹

Die netzwerkfüllende Komponente ist im Falle eines Ionogels eine ionische Flüssigkeit. Sie wirkt in den erzeugten Gelen als thermisch stabiler Weichmacher, da sie die Wechselwirkungen zwischen den Matrixmolekülen schwächt.^{63,67} Die IL kann bereits im Gelierungsprozess, während der Netzwerkbildung oder nach der erfolgten Gelbildung in das Material eingebracht werden.

Zahlreiche Beispiele in der Forschung zeigen das Potential und die vielfältigen Möglichkeiten, Ionogele zu verwenden. So beschreiben beispielsweise Akyazi und Mitarbeiter eine auf Ionogelen basierende passive Pumpe für die Mikrofluidik.⁶⁸ Ionogelbasierte Sensoren zur mobilen Detektion von Laktat sowie der pH-Wertbestimmung in Schweiß im Rahmen der physiologischen Überwachung von Athleten werden durch Forscher um Byrne und Diamond entwickelt.^{7,69,70} Zehbe *et al.* untersuchen Struktur- und Eigenschaftsbeziehung von metallbasierten Ionogelen in Bezug auf mechanische und elektrische Eigenschaften.⁷¹ Horowitz *et al.* demonstrieren die Realisierbarkeit von Energiespeichern auf der Basis von Silicaionogelen.⁷² Aktuelle Forschungsarbeiten zeigen die Herstellung von flexiblen und transparenten Elektroden für die Anwendung zum Beispiel in flexiblen Displays auf Grundlage von ionogelhaltigen Kupferrastern.⁷³

Die bedeutenden Vorteile solcher polymerbasierten Ionogele sind ihr geringes Gewicht, ihre Flexibilität, ihre Haltbarkeit sowie Widerstandsfähigkeit gegen Umwelteinflüsse.⁶³ In elektrischen Bauteilen zur Stromspeicherung, vor allem bei flexiblen und tragbaren Energiespeichern, werden Polymerionogele als Festelektrolyte verwendet.⁵⁶ Je nach Anteil an IL und Polymer spricht man von Salz-in-Polymer- oder Polymer-in-Salz-Elektrolyten.⁷⁴ Diese Festelektrolyte haben ein größeres elektrochemisch nutzbares Fenster und sind bei höheren Temperaturen stabil, als vergleichbare auf wässrigen Lösungen basierende Elektrolyte.⁷⁵ Als Matrix für polymerbasierte Ionogele kommen verschiedene Polymere in Frage. So werden neben Polymethyl-

methacrylat (PMMA)^{26,71,76} auch Zellulose⁷⁷, Nylon⁷⁸, Polyvinylidenfluorid (PVDF)^{79,80}, Polyethersulfon (PES)⁸¹, Polypropylen (PP)⁸² sowie Polydimethylsiloxan (PDMS)⁸³ eingesetzt.

Vorarbeiten zu polymerbasierten Ionogelen mit PMMA als Matrixbestandteil wurden von Xie *et al.* sowie Zehbe *et al.* im Arbeitskreis von Prof. Dr. Taubert angefertigt.^{24,26,71,84} Dieses Polymer ist in der Industrie weit verbreitet und wird vor allem aufgrund der Transparenz eingesetzt. Diese Eigenschaft wird auch bei PMMA basierten Ionogelen geschätzt.^{24,26,85} Gleichzeitig kann dieser Kunststoff in einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln solvatisiert werden. Daher ist es ein geeignetes Modellpolymer für die durchgeführten Synthesen und Untersuchungen von Ionogelen.

3.3 Elektrisch halbleitende Ionogelfolien

3.3.1 Elektrische Leitfähigkeit

Ob es sich bei einem Festkörper um einen metallischen Leiter, Nichtleiter oder Halbleiter handelt, wird maßgeblich durch das Verhalten der freien Elektronen des Materials und somit durch die elektrische Leitfähigkeit σ bestimmt.⁸⁶ Die Valenzelektronen der Atome haben definierte Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im Raum, die als Atomorbitale bezeichnet werden. In erster Näherung können diese Atomorbitale zu sogenannten Molekülorbitalen kombiniert werden, welche sich über das gesamte Molekül erstrecken. In Metallen sogar über den gesamten Kristall, sodass sich die Elektronen über das ganze Material frei bewegen können.⁸⁷ Diese relativ frei beweglichen, delokalisierten Elektronen wurden als erstes von Bloch als Elektronengas beschrieben. Nach seinem Entwickler wird diese Theorie Bloch-Theorie oder Modell der quasifreien Elektronen genannt.⁸⁸ Sie bildet die Grundlage des Bändermodells.

Bei der Linearkombination der Atomorbitale zu Molekülorbitalen bilden sich sogenannte bindende Molekülorbitale und antibindende Molekülorbitale.⁸⁷ Die Anzahl der Atomorbitale ist gleich der resultierenden Molekülorbitale. Es entsteht eine enge Serie aus Molekülorbitalen, die in einem Kristall zu einem Energieband aufgespalten werden. In Analogie zu den Molekülorbitalen ergeben sich hieraus besetzte und unbesetzte Bänder. Da für die Leitung des elektrischen Stroms nur der Übergang zwischen einem besetzten, dem sogenannten Valenzband und einem unbesetzten Leitungsband in Frage kommt, werden lediglich diese beiden im Folgenden betrachtet.

In Abhängigkeit von der Stärke der Aufspaltung der Energiebänder, kann es zu einer Überlappung der Bänder kommen oder es verbleibt eine sogenannte Bandlücke (engl: band gap) zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband (Abbildung 5).⁸⁷

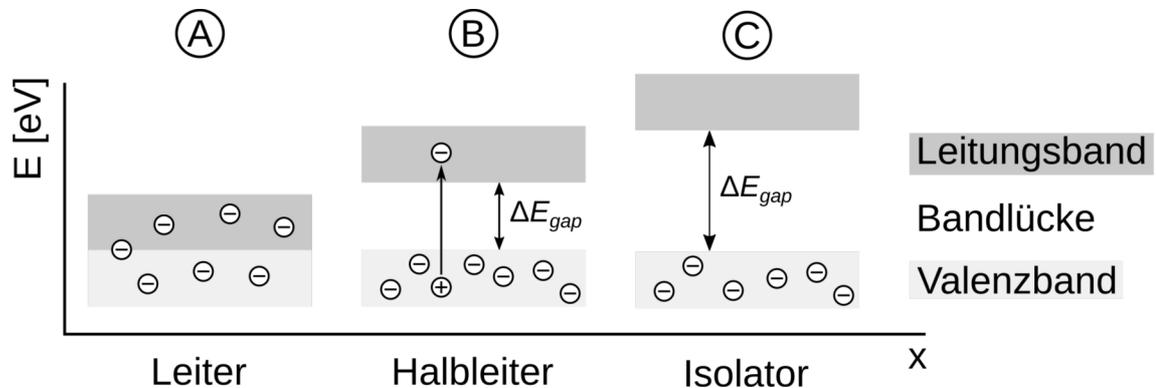


Abbildung 5: Bändermodell für elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren, nach Mortimer⁸⁹

Liegt eine Überlappung der Bänder vor, handelt es sich um einen Leiter (Abbildung 5 A).⁸⁹ Dies trifft auf alle Metalle zu. Besteht eine Bandlücke zwischen den Bändern können die Elektronen nicht aus dem Valenz- in das Leitungsband übergehen (Abbildung 5 B und C). Ist diese Bandlücke ausgeprägt, also größer als drei Volt (eV) handelt es sich um einen Isolator, wie beispielsweise Keramiken oder Kunststoffe. Liegt nur eine schmale Bandlücke bis zu etwa 3 eV vor, ist also der energetische Abstand zwischen den Bändern gering, handelt es sich um einen Halbleiter (Abbildung 5 B). Die Energie, die benötigt wird um ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband anzuregen, wird als Bandlückenenergie E_{gap} (Abbildung 5 B; engl: energy gap; Bandlückenenergie) bezeichnet. Bei Halbleitern kann die Leitung des elektrischen Stromes trotz einer Bandlücke realisiert werden. Die benötigte Energie kann zum Beispiel durch eine thermische oder optische Anregung der Elektronen aufgebracht werden. So gibt es Elemente, deren Bandlücke so klein ist, dass es aufgrund der Raumtemperatur eine statistische Wahrscheinlichkeit gibt, dass einzelne Elektronen in das Leitungsband übergehen. Beispiele für elektrisch halbleitende Elemente sind die Eigenhalbleiter Silizium und Germanium. Eine Einordnung in Leiter, Halbleiter und Isolatoren kann wie schon beschrieben anhand der Bandlückenenergie aber auch anhand ihrer Leitfähigkeit, wie in Abbildung 6 dargestellt, erfolgen.⁹⁰

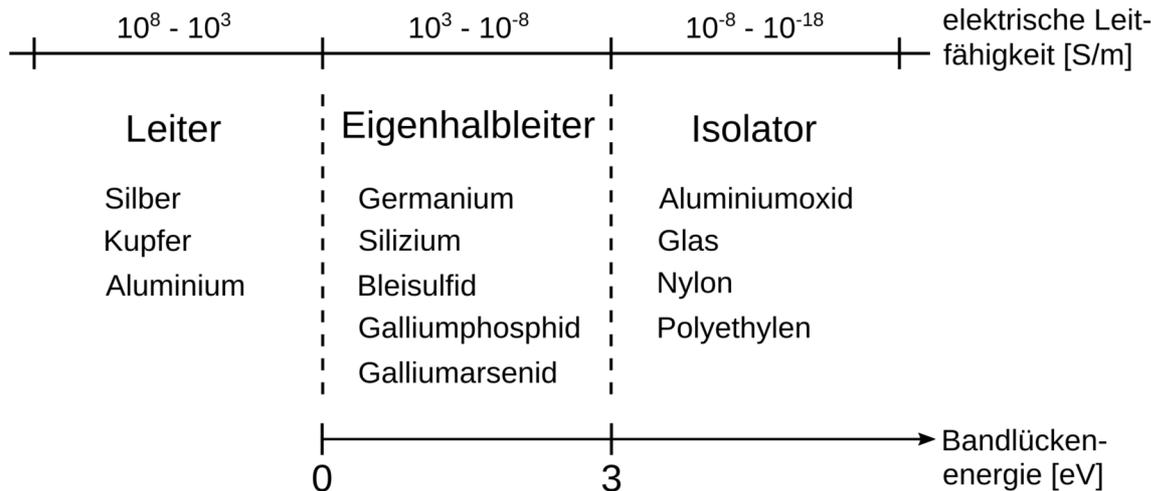


Abbildung 6: Klassifizierung von Materialien anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Bandlückenenergie in Leiter, Halbleiter und Isolatoren

Bei der Einteilung via Bandlückenenergie werden Elemente und Materialien, die eine Bandlücke im Bereich von größer 0 eV und kleiner 3 eV aufweisen, als Halbleiter klassifiziert.⁹⁰ Isolatoren haben eine Bandlücke von größer 3 eV. Metalle weisen dagegen keine Bandlücke auf. Die Einteilung der drei Gruppen anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit erfolgt mittels zweier Grenzwerte.⁹⁰ Materialien, die eine Leitfähigkeit größer 10^3 S/m aufweisen sind metallische Leiter. Leitfähigkeiten kleiner 10^{-8} S/m treten bei Isolatoren auf. Halbleiter sind alle Materialien, die Leitfähigkeiten zwischen der von Metallen und der von Isolatoren aufweisen.

Isolatoren schirmen den elektrischen Strom ab, wohingegen metallische Leiter diesen transportieren. Die Kombination Beider ermöglicht die Nutzung des elektrischen Stromes in elektrischen Leitern und Geräten. Dieses Konzept legt die Grundlage der Elektrik. Anfänglich wurden Keramiken, Kautschuke und Hölzer als Isolatormaterialien eingesetzt. Die Verwendung von Kunststoffen, wie heute üblich, setzte erst Anfang des 20. Jahrhunderts ein. Bakelit, der erste vollsynthetische Kunststoff, wurde durch den belgischen Chemiker Leo Hendrik Baekeland 1905 entwickelt und 1907 patentiert.⁹¹ Die erste Produktionsstätte dieses Kunststoffes nahm 1910 ihre Arbeit in Erkner bei Berlin auf.^{92,93} Diese Entwicklung legte den Grundstein für die Elektrik, da erst durch die Verwendung von Kunststoffen die günstige Serienproduktion von elektrischen Kabeln und Geräten und damit die Elektrifizierung ermöglicht wurde. Mit der industriellen Massenproduktion von Bakelit ging auch die Entwicklung von Alltagsge-

genständen wie Lichtschaltern, Haartrocknern, Schmuck und Gebrauchsgegenständen einher.

3.3.2 Halbleiter

Die Kombination von Leitern und Nichtleitern führte, wie zuvor beschrieben, zur Entwicklung der Elektrik. Durch den zusätzlichen Einsatz von Halbleitern, die aufgrund ihrer elektrischen Eigenschaften zwischen Leitern und Nichtleitern einzuordnen sind, wird der Aufbau von elektrischen Bauteilen der Informations- und Kommunikationstechnologie und ihr Zusammenwirken in elektronischen Schaltungen ermöglicht (Abbildung 7).⁹⁴

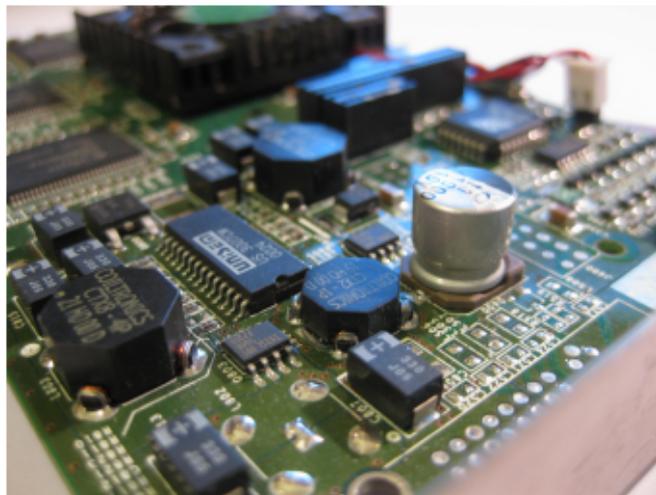


Abbildung 7: Fotografie einer Grafikkarte. Die mit elektronischen Bauteilen bestückten Platine enthält in den Chips und Dioden elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren.

Die Entdeckung des Gleichrichtereffekts des elektrischen Stroms 1874 durch den späteren Nobelpreisträger Ferdinand Braun ermöglichte das Senden und Empfangen von Radiosignalen.⁹⁵ Dieser Effekt tritt an der Grenzfläche zwischen Halbleiter und Metall auf und führt zu einer richtungsabhängigen elektrischen Leitfähigkeit. Die Erklärung des Gleichrichtereffekts selbst erfolgte erst nach der Entwicklung der theoretischen Grundlagen durch Walter Schottky 1939.⁹⁶ Weitere charakteristische Eigenschaften der Halbleiter sind neben der richtungsabhängigen Leitfähigkeit an einer Leitergrenzfläche, die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit sowie das Vorhandensein einer Bandlücke.^{94,97}

Halbleiter werden unterteilt in Elementhalbleiter, Verbindungshalbleiter und organische Halbleiter. Beispiele für Elementhalbleiter sind, wie schon beschrieben, Silizium und Germanium. Aber auch die Elemente Schwefel, Selen und Tellur sind im ge-

schmolzenen Zustand elektrisch halbleitend.^{98,99} Verbindungshalbleiter werden als Kombination von verschiedenen Hauptgruppenelementen wie zum Beispiel III-V-Halbleiter (Gallium-Arsenid und Indium-Antimonit), III-VI-Halbleiter (Gallium-Selenid) oder II-VI-Halbleiter (Zink-Oxid, Zink-Sulfid, Cadmium-Sulfid, Cadmium-Selenid) gebildet. Zu den organischen Halbleitern gehören Substanzen mit großen π -Elektronensystemen wie Tetracen, Pentacen oder Chinacridon sowie Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen.^{100–102} Sind die Substanzen von sich aus elektrische Halbleiter wie beispielsweise Silizium, Germanium, Selen oder Galliumarsenid, werden sie als intrinsische Halbleiter bezeichnet.^{90,94}

Die halbleitenden Substanzen weisen charakteristische Eigenschaften wie beispielsweise die Bandlücke und eine elektrische Leitfähigkeit zwischen der von elektrischen Leitern und Isolatoren auf.⁹⁰ Einige Anwendungen verlangen spezielle Parameter der eingesetzten Halbleiter. Dies bedingt die Notwendigkeit der Anpassung der Bandlücke oder der elektrischen Leitfähigkeit. Realisiert werden kann dies durch das gezielte Hinzufügen von Fremdatomen, das sogenannte Dotieren, in die Element- oder Verbindungshalbleiter. Organische Halbleiter können durch entsprechende Veränderungen des π -Systems angepasst werden.

Aus diesen Halbleitern können vielfältige elektronische Bausteine von Transistoren, über lichtemittierende Dioden (LED, von engl.: light emitting diode), Sensoren als auch Photovoltaikzellen (PV-Zelle) gefertigt werden. Diese Bauteile finden in nahezu allen Geräten der heutigen Informations- und Kommunikationstechnologie Anwendung. Dazu zählen beispielsweise Computer, Mobiltelefone, intelligente Haushaltsgeräte sowie Mess-, Steuer- und Regelelektronik in elektrischen Geräten, Maschinen und Fahrzeugen. Verwendet werden Halbleiter ebenfalls bei LED, PV und optischen Sensoren, die auf der Wechselwirkung von Halbleitern mit Licht und elektrischem Strom basieren. So ermöglichen siliziumbasierte Halbleiter, verbaut in Solarzellen, die direkte Stromerzeugung aus eingestrahltm Sonnenlicht.

Die Weiterentwicklung der Photovoltaiktechnologie führte zu Photovoltaikmodulen, die aus elektrisch halbleitenden Metalllegierungen (Verbindungshalbleitern), wie CIGS (Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid, von engl.: copper-indium-gallium-diselenid) aufgebaut sind. Außerdem findet in der solaren Energieerzeugung vermehrt organi-

sche Photovoltaik (OPV) Anwendung, die auf organischen Halbleitern aufbaut.^{100,101} Im Gegensatz zu etablierten und auf Silizium oder auf Verbindungshalbleitern beruhenden Photovoltaik, besteht die OPV aus organischen Molekülen, welche ihrerseits hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen. Dadurch weisen OPV eine geringe Dichte auf und sind für den mobilen Einsatz prädestiniert.¹⁰³ Vorteilhaft ist außerdem der reduzierte Materialeinsatz, der aus einer geringen Schichtdicke resultiert.¹⁰³ Diese ermöglicht wiederum die Produktion von flexiblen Photovoltaikzellen und -modulen.¹⁰⁰ Gleichzeitig sind die Anforderung an die Reinheit der verwendeten Substanzen nicht so streng wie bei Element- und Verbindungshalbleitern. Weitere Vorteile der OPV sind die resultierenden geringen Material- und Produktionskosten, sowie eine vergleichsweise hohe Produktionsgeschwindigkeit.¹⁰⁰ Mit diesen Halbleitern lassen sich unter anderem organische Feldeffekttransistoren (OFET) oder organische LED (OLED) für Bildschirm Anwendungen fertigen.¹⁰⁴

Alle diese vorgestellten Anwendungen beruhen auf Halbleitern im festen Aggregatzustand. Im Gegensatz dazu bietet der Einsatz flüssiger Halbleiter die Möglichkeit, weitere Anwendungsfelder zu erschließen.

3.3.3 Flüssige Halbleiter

Das Forschungsfeld der Betavoltaic basiert auf der Wechselwirkung ionisierender Betastrahlung mit Materialien. Durch diesen Prozess werden elektrischer Strom und Wärme erzeugt. Dies bildet die Grundlagen von Radioisotopenbatterien.¹⁰⁵ Diese Art von Batterien wird in Radioisotopen-Mikroenergiequellen als Weiterentwicklung der thermoelektrischen Generatoren für die autarke Stromversorgung in der Luft- und Raumfahrt, zum Beispiel in Satelliten sowie für Messgeräte in abgelegenen Gebieten, eingesetzt.^{106,107} Pro Isotopenzerfallsereignis entstehen bis zu 100000 Ladungstrennungen.¹⁰⁸ Wenn diese elektrischen Potentiale abgeleitet werden, entsteht ein elektrischer Strom. Damit haben Radioisotopenbatterien eine bis zu 100000fach höhere Energiedichte als auf Lithium basierende Batterien.¹⁰⁸ Durch die Einwirkung der ionisierenden Strahlung und der hohen thermischen Belastung geht die Leistungsfähigkeit der Halbleiter durch entstehende Kristalldefekte über die Betriebsdauer der Radioisotopenbatterien und Thermoelementen zurück.¹⁰⁹ Um dieser Defektbildung entgegenzuwirken, werden flüssige Halbleiter eingesetzt. Diese Defekte werden durch den flüssigen Halbleiter gefüllt, wodurch die elektrischen Eigenschaften erhal-

ten bleiben. Durch diese Form der Selbstheilung bleiben die elektrische und thermische Leitfähigkeit durch das Material stets gewährleistet.

Flüssige Halbleiter sind seit Mitte des letzten Jahrhunderts bekannt. Bis jetzt ist dieses Themenfeld eine eher kleine Nische mit nicht mehr als neun Publikationen pro Jahr (Vergleich Abbildung 45 im Anhang Seite 147, exakte Suchworte „liquid semiconductor“). Wie in Abbildung 44 (im Anhang Seite 147) zu erkennen, existieren wesentlich mehr Publikationen mit dem Konzept „flüssige Halbleiter“. Das beruht auf der Tatsache, dass Halbleiter in oder mit Hilfe von Flüssigkeiten abgeschieden werden oder die Wechselwirkung von Halbleitern an der Grenzfläche von Flüssigkeiten untersucht wird. Hier wird jedoch nur auf flüssige Halbleiter selbst eingegangen.

Die Eigenschaften von flüssigen Halbleitern werden hauptsächlich in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.¹¹⁰ So sind die Halbleiter Germanium, Silizium, Bismuth und Antimon im geschmolzenen Zustand gute elektrische Leiter und keine Halbleiter mehr. Wie zuvor schon beschrieben sind die Elemente Schwefel, Selen und Tellur im geschmolzenen Zustand elektrisch halbleitend.^{98,99} Die Elemente Bor, Iod, Phosphor, und Arsen sind im geschmolzenen Zustand nicht metallisch leitend.⁹⁹ Legierungen dieser verschiedenen Elemente zeigen hingegen, je nach Temperatur, unterschiedliche elektrische Eigenschaften und sind elektrisch leitend als auch halb- oder nichtleitend.⁹⁹

Reines Selen ist ein Halbleiter und schmilzt bei 221°C.¹⁰⁸ Der flüssige Interchalkogenhalbleiter $\text{Se}_{65}\text{S}_{35}$ aus den Elementen Selen und Schwefel ist am eutektischen Punkt bei 105°C flüssig.¹⁰⁶ Durch den Zerfall von ^{35}S zu ^{35}Cl in flüssigem Selen kann elektrischer Strom direkt mittels Betavoltaic erzeugt werden.¹⁰⁸ Voss zeigte 2016 einen flüssigen Halbleiter auf Basis einer Mischung aus Iod und Selen im Verhältnis 1:1 mit einem Schmelzpunkt < 60°C und einer Bandlückenenergie von 1,74 eV.¹⁰⁹ Es wurden Anwendungen wie spezielle Photozellen, Elektronik oder Neutronendetektoren jeweils mit flüssigen Halbleitern beschrieben.^{98,111,112} Kim *et al.* zeigten, dass Risse in elektrischen Leitern mit dem flüssigen organischen Halbleiter 9-(2-Ethylhexyl)carbazol überbrückt werden können, um wieder einen elektrischen Kontakt herzustellen.¹¹³ Dies ermöglicht bereits Anwendungen in ausgewählten Bereichen. Jedoch sind Forscher weiterhin auf der Suche nach weiteren bei Raumtemperatur flüssigen Halbleitern.¹⁰⁹ Neben der Temperaturabhängigkeit zeigen einige

Elemente halbleitende Eigenschaften, die aus einer Druckabhängigkeit resultieren. So werden Selen, Schwefel und Iod unter Drücken von mehreren Gigapascal und damit einhergehender höherer innerer Ordnung elektrisch leitfähig.¹¹⁴

3.3.4 Elektrisch halbleitende Ionogele

Elektrisch halbleitende Ionogele sind insbesondere als Bauteile in der Informations- und Kommunikationstechnologie denkbar, da Ionogele robuste, sehr flexible und sogar selbstheilende Materialien sind.^{115,116} Sie können als elektrische Leiter, elektronische Steuereinheiten oder thermoelektrische Materialien eingesetzt werden.^{4,113,117,118} Erste Untersuchungen dazu erscheinen erstmals ab dem Jahr 2010 in der Wissenschaftsliteratur. Sie behandeln den Kontext „Ionogel“ und „Halbleiter“ (siehe Abbildung 46 im Anhang Seite 148). Es gelingt mittels Additiven elektrisch halbleitende Ionogele bzw. ILs zu erzeugen. Zhang *et al.* setzen eine Vielzahl halbleitender Nanopartikel ein.¹¹⁹ Panniello *et al.* dispergieren halbleitende Cadmiumselenidnanokristalle.¹²⁰ Allerdings verfügt keines der vorgestellten Ionogele über intrinsisch halbleitende Eigenschaften. In beiden Fällen fungiert die IL beziehungsweise das IG lediglich als Dispersionsmedium für die verwendeten elektrisch halbleitenden Partikel. Andererseits zeigen diese Untersuchungen das Interesse der Forschung an elektrisch halbleitenden ionischen Flüssigkeiten bzw. an den entsprechenden Ionogelen. Diesen Trend belegt auch die ab dem Jahr 2000 stetig steigende Anzahl an Publikationen, welche sich mit dem Konzept ionischer Flüssigkeiten und Halbleiter befassen (siehe Abbildung 8). Hierbei liegt das Augenmerk vor allem auf der Herstellung von Halbleitern unter dem Einsatz von ILs oder auf den Eigenschaften und Reaktionen an der Grenzfläche zwischen IL und Halbleiter.^{121,122} Wenige Publikationen befassen sich mit der Grenzfläche zwischen Halbleitern und ILs sowie entsprechenden Anwendungen.^{123–126}

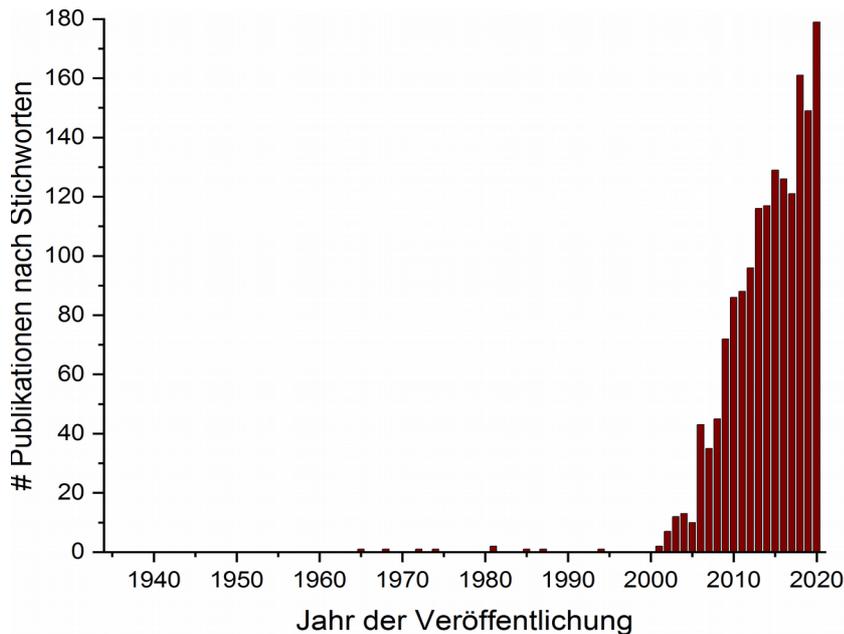


Abbildung 8: Anzahl der Publikationen mit den Stichworten "ionic liquid, semiconductor", <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

Sucht man hingegen nach ILs als intrinsische Halbleiter, so gibt es bisher sehr wenige Publikationen (Abbildung 9) mit diesen Konzepten. Nur eine Publikation verweist direkt auf die Schlagwörter „intrinsic“ und „semiconductor“ in Kombination mit „ionic“ und „liquid“. In dieser Studie wird ein elektrisch halbleitender Rubreneinkristall auf ein Ionogel, zur Bereitstellung von Ladungsträgern an der Grenzfläche, aufgebracht.¹¹⁸ Rubren ist ein polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoff und wirkt als organischer Halbleiter. Das verwendete Ionogel ist selbst kein Halbleiter, stellt aber positive Ladungsträger an der Ionogel/Rubren-Grenzfläche bereit und ermöglicht so die elektrische Kontaktierung des organischen Dünnschichttransistors.¹¹⁸ Die Erzeugung solcher halbleitender IL-basierter Schichten wird gezielt erforscht. He *et al.* stellen eine IL vor, die auf einem Imidazoliumkation basiert, an dessen Ende der Seitenkette sich eine Pyrroleinheit befindet. Unter Einwirkung simulierter Sonnenstrahlung verknüpfen sich Pyrroleinheiten verschiedener IL-Kationen zu Oligo- und Polypyrrolen und erzeugen so ein polydisperses, elektrisch halbleitendes IL-Netzwerk.¹²⁷ Zusammenfassend zeigen erste Publikationen einerseits, dass ein Interesse an intrinsisch halbleitenden ionischen Flüssigkeiten und den entsprechenden Ionogelen besteht. Andererseits wird deutlich, dass es bisher weder eine elektrisch halbleitende IL noch ein solches Ionogel gibt, obwohl die Problematik langsam in den Fokus der Forschung rückt.

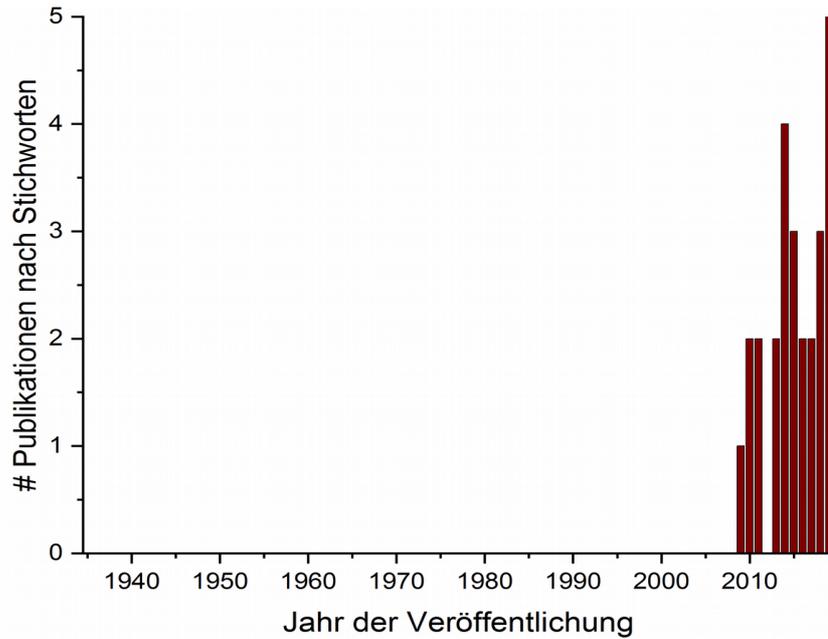


Abbildung 9: Anzahl der Publikationen mit den Stichworten "ionic liquid, intrinsic, semiconductor", <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

3.3.5 Diskontinuierlicher Gießprozess

Für die Erzeugung von Polymerionogelen im Labormaßstab kann unter anderem die Technik des Filmgießens, auch als Foliengießen oder Lösemittelgießen bezeichnet, genutzt werden.^{21,34,75} Dabei wird in einem diskontinuierlichen Verfahren, wie in Abbildung 10 gezeigt, eine Polymerlösung (hier: PMMA in THF) mit einer ionischen Flüssigkeit (1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriiodid, hier kurz: C2MImI3) versetzt. Diese durch Rühren und eventuelle Filtration homogenisierte Lösung wird in ein flaches, horizontal ausgerichtetes Gefäß, zum Beispiel eine Petrischale, gegossen. Um die darauf folgende Lösungsmittelverdampfung gleichmäßig und reproduzierbar zu gestalten, wird das Gefäß mit einer durchlässigen Membran abgedeckt, die den Verdampfungsprozess verlangsamt. Eine simple Membran ist etwa eine perforierte Alu-

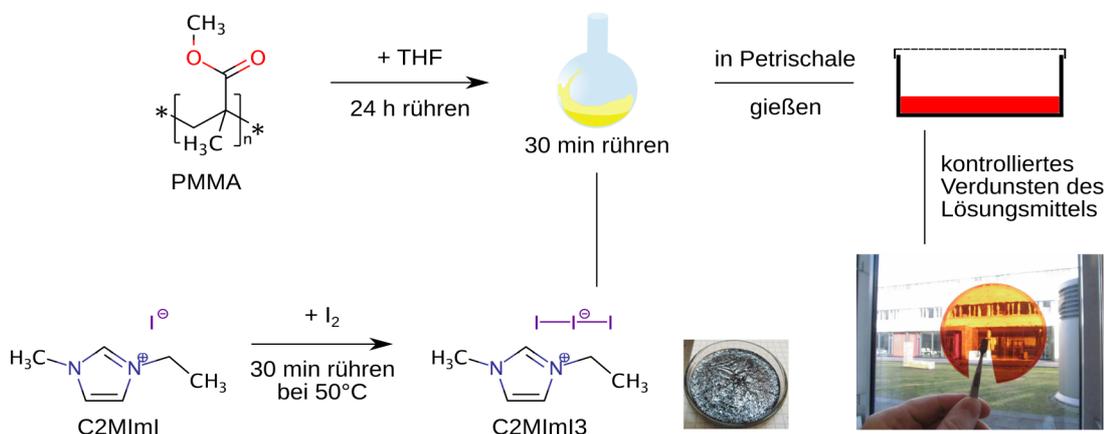


Abbildung 10: Schematischer Ablauf des Filmgießens eines PMMA-Ionogels im Labormaßstab

miniumfolie. Nach dem Aushärten des Films unter atmosphärischen Bedingungen, kann eine Trocknung beispielsweise im Vakuum angeschlossen werden.

3.4 Analytik halbleitender ionischer Flüssigkeiten und Ionogele

Optische Eigenschaften von Substanzen und Materialien können durch spektroskopische Methoden charakterisiert werden. Eine Standardmethode für diese Analyse ist die UV-VIS-Spektroskopie. Sie untersucht die wellenlängenabhängigen Absorptionsenergien von Atomen und Molekülen im Bereich der ultravioletten (UV) und sichtbaren Strahlung (VIS, von engl.: visible). Aus den resultierenden Spektren können Substanzeigenschaften, wie Farbe und detailliertere Informationen, wie zum Beispiel die Bandlückenenergie, ermittelt werden.⁶¹

Für die optische Bestimmung der Bandlückenenergien wird der nach Wood und Tauc benannte Plot herangezogen.¹²⁸ Dieser mathematische Ansatz basiert auf UV-VIS-Transmissionspektren. Da die vorliegenden Proben aber intransparent und stark absorbierend sind, kann eine solche optische Analyse mittels Transmissionspektroskopie nicht direkt erfolgen. Es ist aber möglich, intransparente und stark absorbierende Proben optisch durch den diffusen Reflexionsmodus der UV-VIS-Spektroskopie zu charakterisieren.^{129,130} Mit Hilfe der Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 1) können diese Reflexionsspektren wiederum in Transmissionspektren überführt werden. Diese so erhaltenen Durchlichtspektren können anschließend zur Bestimmung der Bandlückenenergie nach der Standardmethode von Wood und Tauc verwendet werden.

Zur Bestimmung der Bandlückenenergie werden mittels der Kubelka-Munk-Funktion (Gleichung 1) die Reflexions-UV-VIS-Spektren der Proben zuerst in Transmissionspektren umgewandelt. Diese mathematische Transformation erlaubt eine direkte Vergleichbarkeit der Reflexionsspektren mit den Transmissionspektren.^{128,131}

$$f(R) \equiv \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (1)$$

Die von Kubelka und Munk entwickelte Funktion $f(R)$ beschreibt allgemein die Reflexion, die sogenannte diffuse Reflexion, einer Probe durch das Verhältnis des Absorptionskoeffizienten K zum Streukoeffizienten S .¹²⁹ Der Parameter R_∞ bezieht sich auf die Reflexion für optisch deckende, also „unendlich dicke“ Proben im Ver-

hältnis zur Wellenlänge und kann gemäß Gleichung 2 ermittelt werden. Titan(IV)oxidpulver (TiO_2 -Pulver) wird als Kalibriersubstanz für die diffusen Reflexionsmessungen und zur optischen Verdünnung der Proben verwendet.¹³² Daher geht in die Berechnung neben der Probenreflexion R_{Probe} ebenso die Reflexion von Titandioxid R_{TiO_2} ein.

$$R_{\infty} = \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{TiO}_2}} \quad (2)$$

Um aus Absorptionsspektren die Bandlückenenergien zu bestimmen, kann Gleichung 3 verwendet werden. Diese Gleichung wird durch Wood und Tauc vorgestellt und ist für parabolische Bandstrukturen von Halbleitern gültig.¹²⁸

$$\alpha h\nu = c_1 (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (3)$$

Die zu ermittelnde optische Bandlückenenergie E_{gap} kann in Abhängigkeit des linearen Absorptionskoeffizienten des Materials α und der Photonenenergie $h\nu$ bestimmt werden. Außerdem gehen in die Berechnung der Bandlückenenergie die Proportionalitätskonstante c_1 sowie die Konstante der Art des Energietransfers n ein. Für direkte, erlaubte Energieübergänge ist nach Wood und Tauc $n \equiv 1/2$ definiert.

Durch die Kombination der Gleichungen 1 und 3 ist es möglich, Reflexionsspektren direkt zur Berechnung der Bandlückenenergie zu nutzen. Dies ist aufgrund der Proportionalität zwischen der Kubelka-Munk-Funktion und dem Absorptionskoeffizienten möglich: $f(R_{\infty}) \sim \alpha$. Für direkt erlaubte Übergänge ($n \equiv 1/2$) und Kombination aller Konstanten zur neuen Konstante c_2 kann hieraus Gleichung 4 entwickelt werden.

$$(f(R_{\infty})h\nu)^2 = c_2 (h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (4)$$

Durch Auftragen von $(f(R_{\infty})h\nu)^2$ gegen $h\nu$ und Auflösen nach $f(R_{\infty})$ durch Extrapolation des linearen Bereichs des Plots auf die Abszisse erhält man die optische Bandlückenenergie E_{gap} .

Halbleiter-Materialien, welche eine Bandlückenenergie von 0 bis 3 eV aufweisen sind insbesondere für Anwendungen in der Sensorik oder Photovoltaik von Interesse. Für eine Nutzung dieser Materialien in den zuvor beschriebenen Anwendungen ist eine Überführung der ILs in Ionogele aus Gründen der besseren Verwendbarkeit notwen-

dig. Dabei müssen die spezifischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten in den IGs erhalten bleiben. Um abzuschätzen, ob dies vor allem im Hinblick auf die Leitfähigkeit gewährleistet ist, werden Leitfähigkeitsuntersuchungen vorgenommen. Diese erfolgen mittels der Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie (BDS, von engl.: broadband dielectric spectroscopy). Mit diesem Verfahren wird die Permittivität eines Materials experimentell bestimmt. Mittels mathematischer Umformungen kann hieraus die elektrische Leitfähigkeit ermittelt werden. Der Aufbau eines solchen Experimentes wird schematisch in Abbildung 11 dargestellt. Dabei wird die Probe, meist als Film bekannter Dicke d , zwischen zwei Elektroden bekannter Fläche A positioniert. An den Elektroden wird eine Wechselspannung mit bekannter Spannung U und Stromstärke I angelegt. Da die Probe mit der angelegten Wechselspannung wechselwirkt, wird die Veränderung der resultierenden Wechselspannung relativ zur Ausgangsspannung gemessen. Aus dieser Veränderung lassen sich wichtige Probeneigenschaften wie die Permittivität, die elektrische und ionische Leitfähigkeit als auch Materialkennwerte wie Schmelzpunkte und Glasübergangstemperaturen bestimmen. Dazu wird die elektrische Spannung, die Frequenz der angelegten Wechselspannung und die Probentemperatur systematisch variiert.

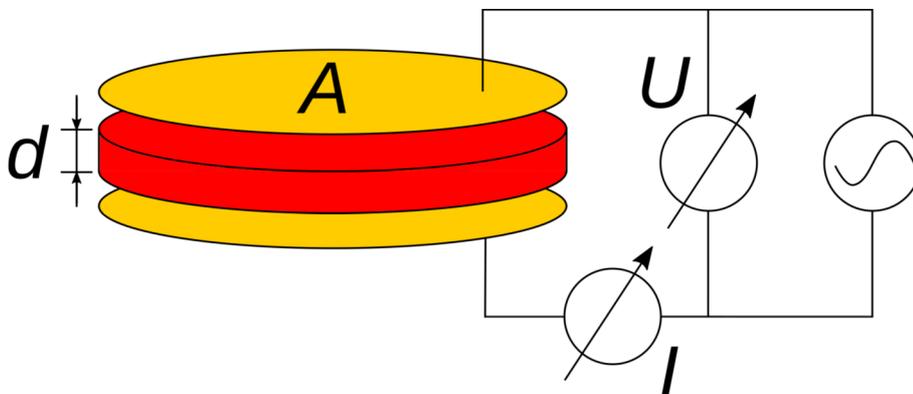


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines BDS-Experimentes, mit Kontaktfläche A , Dicke d und Stromstärke I sowie Spannung U

3.5 Antimikrobiell aktive Ionogelvliese

3.5.1 Antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten

Die Toxizität und Wirksamkeit von ionische Flüssigkeiten zur Anwendung in Medizin und Pharmazie wird in verschiedenen Studien bestätigt.^{42,133} Die antimikrobielle Aktivität geht dabei stark von den positiven Ionen wie z.B. Imidazolium- und Pyridiniumkation aus.¹³⁴ Coleman und Mitarbeiter haben auf Grundlage des 1-Methylimida-

zolumkations eine chirale IL entwickelt, welche eine hohe Wirksamkeit gegen den antibiotikaresistenten MRSA-Erreger (Methicillin-resistenter *Staphylococcus aureus*) zeigt.^{135,136} Im Zuge der Steigerung der Nachhaltigkeit der Chemie und ihrer Prozesse beschreiben Wissenschaftler um Ventura antimikrobielle und biologisch abbaubare ILs aus nachwachsenden Rohstoffen.^{137,138} Eine antimikrobielle Aktivität zeigen neben den gegen Mikroben wirksamen Kationen, auch die auf unterschiedlichen Metallen basierenden Komplexanionen der ILs.¹³⁹ Die Toxizität der Metallkationen wurden anhand von Tests an Hefen des *Candida* Stammes untersucht. Es zeigt sich, dass die Toxizität der Metallionen in der folgenden Elementreihenfolge abnimmt:¹⁴⁰



Um eine gesteigerte antimikrobielle Wirkung zu erhalten, bietet es sich an, ILs mit diesen beiden Wirkmechanismen auszustatten.¹³⁹ Dafür können passende IL-Kationen mit ausgewählten metallbasierten Anionen kombiniert werden.

3.5.2 Halogenidometallat basierende ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten bestehen aus Kat- und Anionen. Die negativ geladenen Ionen können dabei ionisierte Atome und Moleküle oder Komplexverbindungen sein. Komplexverbindungen bestehen im Allgemeinen aus Liganden, die ein kationisches oder neutrales Zentralteilchen umgeben. Liegen die Anionen als derartige ionische Komplexe vor, können sie beispielsweise aus einem von Halogenidionen komplexierten Metallkation aufgebaut sein. Ionische Flüssigkeiten, die ein solches anionisches Halogenidometallat aufweisen, werden als Halogenidometallat-ILs bezeichnet.^{141–143} Die Kombination unterschiedlicher Metall- und Halogenionen führt zu einer großen Vielfalt an Halogenidometallaten.¹⁴¹ Die so erzeugten Komplexionen können mit verschiedenen Kationen zu einer großen Bibliothek unterschiedlicher ILs mit zum Teil sehr verschiedenen Eigenschaften kombiniert werden.

Hierbei führt besonders die Gruppe der monoanionischen Tetrahalogenidokomplexe $(\text{Me}^{+n} \text{X}_4^-)^{-(n-4)}$ zu einer großen Varietät ionischer Flüssigkeiten.¹⁴³ Sie basieren auf einem zwei- oder dreiwertigen Metallion Me^{+n} komplexiert durch vier Halogenidionen X^- . Ursprünglich werden als Metallionen vor allem Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Gold-, Palladium- und Bleiionen eingesetzt. Inzwischen finden neben fast allen Übergangsmetallen auch Lanthanidmetalle als funktionelle Anionenzentren Eingang in das Feld der ionischen Flüssigkeiten.^{48,142} Das Interes-

senfeld der Halogenidometallat basierenden ILs überspannt inzwischen das gesamte Feld der Metalle des Periodensystems der Elemente.⁶¹ Die Halogenionen der Halogenidometallat-Komplexe werden typischerweise durch Chlorid-, Bromid- oder Iodidionen aufgebaut.

Metallhalogenid-ILs sind derzeit Gegenstand etlicher Forschungsarbeiten. Diese beschäftigen sich unter anderem mit der Erzeugung der komplexen Anionen und dem Phasenverhalten dieser ionischen Flüssigkeiten. Einige dieser ILs bilden flüssigkristalline Phasen und werden als flüssigkristalline ILs (ILLCs, von engl.: ionic liquid liquid crystals) bezeichnet.^{142,144} Weiterhin werden ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedien für chemische Reaktionen benutzt.^{47,145} Aufgrund der drei Kerneigenschaften einstellbarer Säurestärke, Metallkomplexstabilisierung als Ligand oder Co-Katalysator sowie der Eignung zur Anwendung in der heterogenen Katalyse sind Metallhalogenid-ILs in den Fokus der Katalyseforschung gerückt.⁶¹ So stellt die Arbeitsgruppe um Parshall die Vorteile der Carbonylierung und Hydrierung von Olefinen mit einem katalytisch aktiven Komplex aus Platin(II)chlorid mit Chloridogermanat(II)- als auch Chloridostannat(II)-ILs heraus.^{61,146} Weitere Arbeiten fokussieren sich auf die Synthese von anorganischen Partikeln oder auf die Materialsynthese unter Verwendung von Halogenidometallat basierenden ionischen Flüssigkeiten.^{145,147,148} So haben Wissenschaftler um Abbott *et al.* chrom(III)haltige ILs zur Abscheidung von Chrom auf Oberflächen verwendet.¹⁴⁹ Die Verchromung mit Chrom(III) ist deutlich weniger giftig als die Verwendung der herkömmlichen, auf karzinogenem Chrom(VI) basierenden Reagenzien.⁵⁵ Binnemanns *et al.* haben das Konzept der Metallhalogenid-ILs umgekehrt und beschreiben ionische Flüssigkeiten bei denen das Kation der Kupfer(I)diethylnitrilbis(trifluoromethylsulfonyl)amid-IL auf einem Metallion zur elektrochemischen Kupferabscheidung basiert.¹⁵⁰

Speziell für funktionelle Anwendungen werden ILs mit Merkmalen wie Magnetismus, Lumineszenz, katalytischer Aktivität oder speziellen optischen Eigenschaften entwickelt. Die ILs erhalten ihre charakteristischen Eigenschaften direkt von dem verwendeten Element im Metallation wie beispielsweise Europium, Gadolinium, Eisen, Kobalt oder Nickel.

Die erste großtechnische Anwendung für Metallhalogenid-ILs trennt elementares Quecksilber aus Erdgasströmen ab, indem es den sehr geringen Dampfdruck der ILs

ausnutzt.¹⁵¹ Bei diesem Prozess wird auf einem porösen Trägermaterial, eine kupfer(II)chloridbasierte IL immobilisiert und mit dem Erdgasstrom in Kontakt gebracht.¹⁵¹ Die Abscheidung des gasförmigen Quecksilbers erfolgt mittels einer Redoxreaktion zu festem Quecksilberchlorid. Das Verfahren läuft bisher kontinuierlich über einen Zeitraum von drei Jahren.¹⁵¹

3.5.3 Antimikrobiell wirksame Ionogele

Um antimikrobielle Eigenschaften in Materialien einzubringen, werden heutzutage häufig Metallionen, wie Silber- oder Kupferionen verwendet.^{41,139} Vor allem in Krankenhäusern und in der Medizintechnik werden verschiedenste Oberflächen steril, also frei von Mikroben und Biofilmen, gehalten. So müssen Operationsbestecke, Katheter aber auch Implantate wie künstliche Gelenke und Herzschrittmacher als auch Kontaktlinsen keimfrei sein.¹⁵² Aber nicht nur Oberflächen, sondern auch die Medien selbst müssen je nach Anwendung steril sein. Gilmore *et al.* berichten über die mögliche Anwendung von metallbasierten ionischen Flüssigkeiten in Filtersystemen für Gase und Flüssigkeiten. In ihren Untersuchungen zeigen sie, dass sowohl die Struktur des Imidazoliumkations als auch die chemischen Eigenschaften des Kupfer- bzw. Silbermetallions die gesamte Toxizität und antibakterielle Aktivität der IL ausmachen.¹³⁹ Durch gezielte Strukturveränderungen lässt sich die Toxizität und folglich die antibiotische Aktivität auf das Anwendungsfeld abstimmen.^{153,154} Ferner steigt dadurch die Attraktivität von metallbasierten ionischen Flüssigkeiten für die Herstellung von sterilen oder antiseptischen Materialien und Oberflächen. Für solche Anwendungen, wie Wundauflagen oder Filtermaterialien, muss die ionische Flüssigkeit in eine Matrix eingearbeitet werden, um haltbare Beschichtungen auf Oberflächen zu erzeugen.¹⁵⁵ Wie schon in Kapitel 3.2 beschrieben, stellen Ionogele eine solche Immobilisierung der IL in einer Matrix dar. Durch die gezielte Auswahl von antimikrobiell wirksamen Anionen und Kationen können deren Eigenschaften in die resultierenden Materialien überführt werden. Neben Anwendungsfeldern in der Medizin und Pharmazie können diese Ionogele ebenso in Lebensmittelverpackungen eingesetzt werden. So stellen Forscher auf Gelatine basierende Gele mit Ag₂O-Nanopartikeln (Singh *et al.*) und mit Cholinsalicylat-IL (Mehta *et al.*) gefüllte antimikrobielle Ionogele vor.^{156,157} Dabei werden die aktiven Substanzen in einer Matrix am Ort der Anwendung gezielt immobilisiert. In diesen kompakten Ionogelen können aus dem Inneren der Filme oder Folien antimikrobiell aktive Substanzen an die Oberfläche diffundie-

ren. So ergibt sich ein Substanzreservoir, welches die aktiven Eigenschaften der Ionogele an der Oberfläche über längere Zeit gewährleistet.¹⁵⁸

3.5.4 Elektrosponnen

Der Elektrosponnprozess kann, wie bereits erläutert, zur Herstellung von Ionogelen in Form feiner Faservliese genutzt werden. Bei diesem speziellen Verfahren wird ein Polymer in einem Lösungsmittel solvatisiert. Die Polymerlösung wird, wie in Abbildung 12 dargestellt, kontinuierlich in ein elektrisches Feld eingebracht. Dies geschieht durch Pumpen der Lösung durch eine feine Kanüle. Das elektrische Feld wird durch Anlegen einer Spannung an der Kanüle und einer geerdeten Gegenelektrode, der Sammelelektrode erzeugt. An der Spitze der Kanüle bildet sich ein Tropfen, der sich aufgrund des angelegten elektrischen Feldes zu einem spitzen Kegel verjüngt. Dieser Kegel wird nach seinem Entdecker Taylorkonus genannt.¹⁵⁹

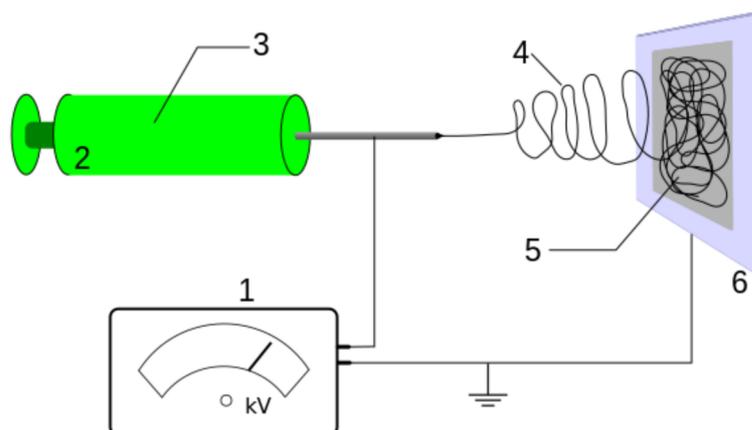


Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Elektrosponnapparatur mit 1 Hochspannungsgenerator, 2 Spritzenpumpe, 3 zu sprühende Polymerlösung, 4 Nanofasern, 5 gesprütztes Faservlies, 6 Gegenelektrode

Durch Ladungsakkumulation an der Oberfläche der Polymerlösung beginnt sich der Konus im elektrischen Feld auszurichten und sich zur entgegengesetzt geladenen Gegenelektrode hin zu bewegen. Sobald sich der Tropfen von der Spitze entfernt, entsteht durch die kontinuierlich nachströmende Polymerlösung ein Faden. Gleichzeitig verdampft das Lösungsmittel und in der Lösung verbliebene Ladungsträger wandern an die Oberfläche der entstehenden Faser. Durch die zusätzlichen Ladungsträger an der Fadenoberfläche weicht die Faser aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen von der exakten Richtung des elektrischen Feldes leicht ab. Es entsteht ein kegelförmiger Bereich, in dem sich die Faser relativ unkontrolliert der

Elektrode nähert. Trifft die wenige Nano- bis Mikrometer dicke Polymerfaser auf die Gegenelektrode, lagert sich der Polymerfaden ungeordnet zu einem Faservlies (Abbildung 13) zusammen.¹⁶⁰ Durch das Sprühen der Polymerlösung in Richtung einer elektrisch entgegengesetzt geladenen Sammelelektrode unterschiedlicher Geometrie, wie einer rotierenden rollenförmigen Elektrode oder einer fließbandartigen Auflage vor einer flachen Metallelektrode, können verschiedene Faseranordnungen erreicht werden. Geeignet ist auch eine fest installierte Gegenelektrode, wie sie in dieser Arbeit Verwendung findet.

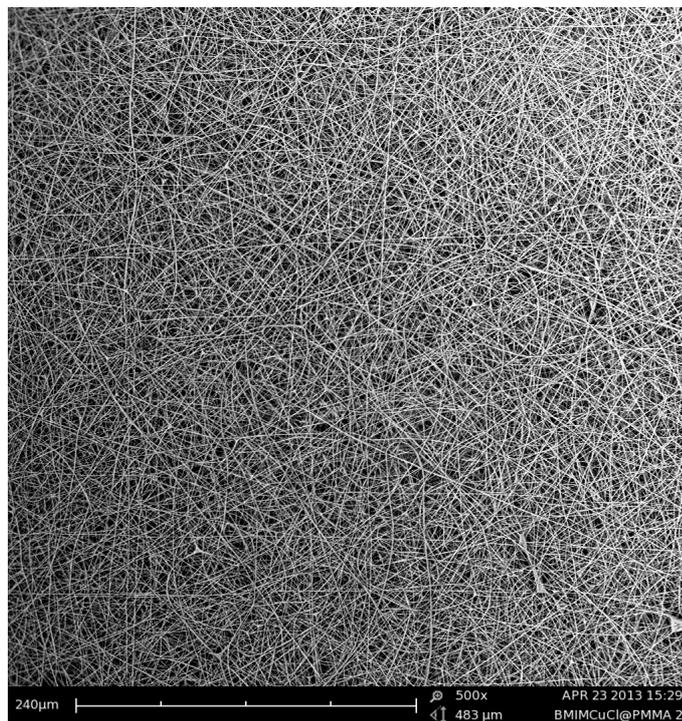


Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines elektrogesponnenen Ionogels (IG10C4MIIm2CuCl₄, 70 g/L, 25 kV)

Für elektrogesponnene Ionogele gibt es bereits zahlreiche Anwendungsfelder. So stellen Ertekin *et al.* ein Sensormaterial für Quecksilber und Eisen durch Elektrosponnen vor. Sie erzeugen auf der Basis von verschiedenen Farbstoffen, eingearbeitet in eine elektrogesponnene Ethylzellulose-Matrix aus 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat, definierte Nanofasern. Bei einer optischen Auswertung zeigen die Fasern für Quecksilber(II) eine nanomolare Sensitivität und für Eisen(III) eine Empfindlichkeit im picomolaren Bereich.^{161–163} In der gleichen Arbeitsgruppe wurde ein CO₂-Sensor aus elektrogesponnenen IGs entwickelt.⁷⁷ Shim *et al.* erforschen Sensoren für organische Lösungsmitteldämpfe (Methanol, Ethanol, 1-Propanol, 1-Butanol, Tetrahydrofuran, Aceton) basierend auf elektrogesponnenen Nanofasern aus Poly-(Styrol/Acrylonitril)/1-Butylmethylimidazoliumhexafluorophosphat oder Ny-

Ion-6,6/1-Butylmethylimidazoliumhexafluorophosphat.^{78,164} Aus dem elektrogenesponnenen Hybridmaterial aus Kohlenstoffnanofasern und der IL 1-Butyl-1-methylpyridiniumhexafluorophosphat erzeugen Liu *et al.* Elektroden für den Nachweis von Dopamin, Ascorbinsäure, Harnsäure, Guanin und Adenin.¹⁶⁵ Chinnappan *et al.* benutzen Ionogelnanofasern für die Reduzierung von Carbonylverbindungen in wässriger Natriumtetraboratlösung.⁷⁹ Die gleiche Gruppe beschreibt ebenfalls katalytisch aktive, elektrogenesponnene IL-Polymer-Hybridfasern für die Wasserstoffproduktion.⁸⁰ Sie nutzen Nickel und Kobalt als katalytisch aktive Zentren in den elektrogenesponnenen Ionogel-fasern für die Wasserstofffreisetzung aus Natriumborhydridlösungen. Letztere sind die ersten beiden Beispiele für elektrogenesponnene Fasern, welche metallhaltige ILs verwenden. Auch hier ergeben sich weite Anwendungsfelder durch die systematische Variation der Metallatome in den Anionenzentren der verwendeten ionischen Flüssigkeiten.⁶¹

Andere Studien beschäftigen sich mit dem Feld der Energieerzeugung und Energiespeicherung. Pimenta *et al.* beschreiben elektrogenesponnene 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat/Gelatine-Fasern mit einer hohen ionischen Leitfähigkeit.¹⁶⁶ Yee *et al.* erzeugen Nanoporen in Polyvinylidenfluorid-Nanofasern mithilfe einer nachgeschalteten Behandlung der elektrogenesponnenen Fasern mit überkritischem Kohlenstoffdioxid.¹⁶⁷ Infolge des Gasaustritts bei atmosphärischem Druck entstehen in der Materialoberfläche Poren, welche mit passenden ionischen Flüssigkeiten beladen werden. Dadurch wird die ionische Leitfähigkeit des Materials bedeutend gesteigert und kann unter anderem für elektrochemische Anwendungen eingesetzt werden. Auf diesem Weg erzeugen Cheruvally *et al.* ebenfalls elektrogenesponnene Membranen basierend auf Copolymeren mit verschiedenen ILs. Sie untersuchen diese Ionogele im Hinblick auf ihr Potenzial für eine Verwendung in Lithiumionenbatterien.¹⁶⁸

Verma *et al.* fokussieren sich vor allem auf die Oberflächenmodifikation, um wasserabweisende Oberflächen zu erhalten. Dafür stellen sie durch Elektrospinnen von 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat/Polyarylether geeignete Fasern her.¹⁶⁹ Der Kontaktwinkel für Wasser auf den elektrogenesponnenen Fasermaterialien erhöht sich von 90° auf 150° nach der IL-Zugabe.¹⁶⁹ Nach einem ähnlichen Ansatz erzeugen Lu *et al.* superhydrophobe Oberflächen aus Polystyrol (PS) und 1-Bu-

tyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat.⁸³ Dadurch erhöht sich der Kontaktwinkel von 141° auf 153°. Weiterhin führt eine IL-Zugabe zu einer Abnahme des Gleitwinkels von über 15° reiner PS-Fasern zu unter 10° für Ionogelfasern.

Einige Studien haben sich auf die wesentlichen Parameter des Elektrosppinnprozesses und den Effekt der Faserbildung unter Einfluss von ionischen Flüssigkeiten spezialisiert. Yang *et al.* untersuchen das Elektrosppinnen von Polyacrylnitril/1-Butyl-3-methylimidazoliumbromidlösungen gegenüber der Konzentration und der Viskosität der Lösung bzw. der Spinn temperatur.¹⁷⁰ Die Gruppe um Heiden und Mitarbeiter untersuchen die Rolle von Additiven, wie zum Beispiel ILs, auf die Ergebnisse und Leistungsfähigkeit des Elektrosppinnprozesses anhand von Polymilchsäure und Polyvinylalkohol.¹⁷¹

Alle hier aufgeführten Beispiele aus der Forschung zeigen, dass Elektrosppinnen eine apparativ kostengünstige und einfache Technologie zur Herstellung von großflächigen Fasermatten ist. Im Prozess lassen sich wichtige Parameter wie definierte Faserdurchmesser, Maschenweite, Filmdicke, chemische Zusammensetzung, physikalische Eigenschaften und Faserorientierung gezielt einstellen.¹⁷²

Gleichzeitig zeigt sich, dass alle Studien eine starke Abhängigkeit von der Konzentration und der chemischen Beschaffenheit der eingesetzten Additive wie ILs zeigen. Außerdem wird anhand der beschriebenen Beispiele das breite Anwendungspotential für eine technische Umsetzung des Elektrosppinnprozesses, vor allem für funktionelle Materialien mit hohen spezifischen Oberflächen, deutlich.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Systematik der untersuchten ionischen Flüssigkeiten und Ionogele

Alle in dieser Arbeit untersuchten und verwendeten ionischen Flüssigkeiten und Ionogele sind nachfolgend tabellarisch aufgeführt. Im Fall der ionischen Flüssigkeiten ist, neben dem Substanznamen nach IUPAC und der Summenformel, die in der vorliegenden Arbeit genutzte Kurzschreibweise aufgelistet. Die für die Erzeugung elektrisch halbleitender Ionogelfolien verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die daraus erzeugten Ionogelfolien sind in Tabelle 2 mit ihrer Kurzschreibweise und den Massenanteilen der ionischen Flüssigkeiten gelistet. Die als Referenz verwendete PMMA-Matrix sowie die iodhaltigen PMMA-Gele sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Vorläufer und die ionischen Flüssigkeiten für antimikrobiell aktive Ionogelvliese sind in Tabelle 4 notiert.

Tabelle 1: *Verwendete ionische Flüssigkeiten für elektrisch halbleitende Ionogelfolien: Substanzname, Summenformel der Substanz und Kurzschreibweise in dieser Arbeit*

Kurzschreibweise	Summenformel	Substanzname
C2MImI	$C_6H_{11}IN_2$	1-Ethyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumiodid
C4MImI	$C_8H_{15}IN_2$	1-Butyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumiodid
C6MImI	$C_{10}H_{19}IN_2$	1-Hexyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumiodid
C2MImI3	$C_6H_{11}I_3N_2$	1-Ethyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtriiodid
C4MImI3	$C_8H_{15}I_3N_2$	1-Butyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtriiodid
C6MImI3	$C_{10}H_{19}I_3N_2$	1-Hexyl-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtriiodid

Tabelle 2: *Verwendete elektrisch halbleitende Ionogelfolien: Massenanteile der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und der Matrix PMMA sowie Kurzschreibweise in dieser Arbeit*

Ionogelbezeichnung	wt% IL	wt% PMMA
IG10C2MImI3	10	90
IG20C2MImI3	20	80
IG10C4MImI3	10	90
IG20C4MImI3	20	80
IG30C4MImI3	30	70
IG10C6MImI3	10	90
IG20C6MImI3	20	80
IG30C6MImI3	30	70

Tabelle 3: *Verwendete Referenzmaterialien für vergleichende Untersuchungen der erzeugten Ionogelkollagen: Massenanteile der verwendeten Additive und der Matrix PMMA sowie Kurzschreibweise in dieser Arbeit*

Kurzschreibweise	Additiv; Anteil [wt%]	Anteil PMMA [wt%]
PMMA	kein; 0	100
IG10C2MImI	C2MImI; 10	90
IG10C4MImI	C4MImI; 10	90
IG10C6MImI	C6MImI; 10	90
IG10I2	I ₂ ; 10	90
IG20I2	I ₂ ; 20	80
IG30I2	I ₂ ; 30	70

Tabelle 4: *Vorläufer-ILs (1. Block) und antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten (2. Block): Substanzname, Summenformel der Substanz und Kurzschreibweise in dieser Arbeit*

Kurzschreibweise	Summenformel	Substanzname
C4MImCl	C ₈ H ₁₅ ClN ₂	3-Butyl-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C6MImCl	C ₁₀ H ₁₉ ClN ₂	3-Hexyl-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C8MImCl	C ₁₂ H ₂₃ ClN ₂	1-Methyl-3-octyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C10MImCl	C ₁₄ H ₂₇ ClN ₂	1-Decyl-3-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C12MImCl	C ₁₆ H ₃₁ ClN ₂	1-Dodecyl-3-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C14MImCl	C ₁₈ H ₃₅ ClN ₂	1-Methyl-3-tetradecyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C16MImCl	C ₂₀ H ₃₉ ClN ₂	1-Hexadecyl-3-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C18MImCl	C ₂₂ H ₄₃ ClN ₂	1-Methyl-3-octadecyl-1H-imidazol-3-iumchlorid
C4MIm2CuCl4	C ₁₆ H ₃₀ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-butyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C6MIm2CuCl4	C ₂₀ H ₃₈ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-hexyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C8MIm2CuCl4	C ₂₄ H ₄₆ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-methyl-3-octyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C10MIm2CuCl4	C ₂₈ H ₅₄ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-decyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C12MIm2CuCl4	C ₃₂ H ₆₂ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-dodecyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C14MIm2CuCl4	C ₃₆ H ₇₀ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-methyl-3-tetradecyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C16MIm2CuCl4	C ₄₀ H ₇₈ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-hexadecyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)
C18MIm2CuCl4	C ₄₄ H ₈₆ Cl ₄ CuN ₄	Bis-(1-methyl-3-octadecyl-1H-imidazol-3-ium)-tetrachloridocuprat(II)

4.2 Elektrisch halbleitende ionische Flüssigkeiten und Ionogelien

Ionogele sind für Anwendungen in der Elektronik aufgrund ihrer zahlreichen positiven Eigenschaften geeignet. Sie sind vor allem leicht und flexibel, darüber hinaus können Defekte „verheilen“.^{115,156} In der Elektronikfertigung sind Ionogele, wie organische Elektronik im Allgemeinen, vor allem ressourcenschonend. Für die dünnen Halbleiterschichten werden aufgrund des meist direkten Bandüberganges vergleichsweise wenig Material benötigt. Des Weiteren wird eine geringe Materialreinheit vorausgesetzt. Dadurch ist organische Elektronik preiswert produzierbar. Weiterhin ist aufgrund der geringen Schichtdicke und der geringen Anforderungen an die Verarbeitungsbedingungen eine rasche Produktion möglich.

Wie in Kapitel 3.3.4 *Elektrisch halbleitende Ionogele* bereits gezeigt, gibt es ein großes Interesse an der Entwicklung von Ionogelen in der Elektronik und im Speziellen von halbleitenden ionischen Flüssigkeiten und Ionogelen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen elektrisch halbleitender ionischer Flüssigkeiten und der resultierenden Ionogele vorgestellt.

4.2.1 Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten

Die Triiodid-IL (I₃IL) wird, wie auch andere Triiodid-Spezies, durch die Zugabe von äquimolaren Mengen elementaren Iods zum Iodid einer Iodid-IL direkt erzeugt.¹⁷³ Die in diesem Kapitel verwendeten ILs sind in Tabelle 1 aufgelistet. Zwei der so hergestellten ionischen Flüssigkeiten, C₄MImI₃ und C₆MImI₃, sind bei Raumtemperatur flüssig. Sie haben eine dunkelviolette bis schwarze Färbung. Das in Abbildung 14 links dargestellte C₂MImI₃ ist im Gegensatz zu den zuvor genannten beiden bei

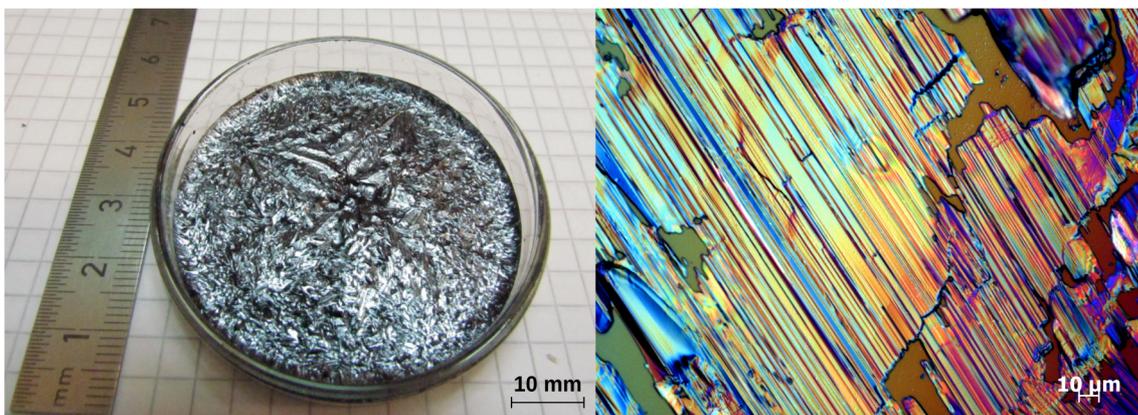


Abbildung 14: Fotografie der IL C₂MImI₃ in einer Petrischale (links) und polarisationsmikroskopische Aufnahme der durch Rotationsbeschichten erzeugten IL-Schicht (rechts)

Raumtemperatur fest. Es hat eine dunkelviolette Farbe und einen metallischen Glanz. Die Reaktionsgleichung zur Bildung einer Triiodid-IL am Beispiel von C2MImI3 ist in Abbildung 15 veranschaulicht.



Abbildung 15: Reaktionsgleichung zur Bildung der Triiodid-IL C2MImI3 aus der IL C2MImI mit elementarem Iod

Aus der Schmelze dieser bei Raumtemperatur festen ionischen Flüssigkeit kann zur Aufklärung der Struktur ein Einkristall gezüchtet werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 16 oben links dargestellt. Sie ist entlang der drei Kristallachsen a, b und c in Abbildung 16 A, B und C gezeigt. In der zweidimensionalen Grafik zeigt die jeweilige Kristallachse senkrecht in die Papierebene hinein.

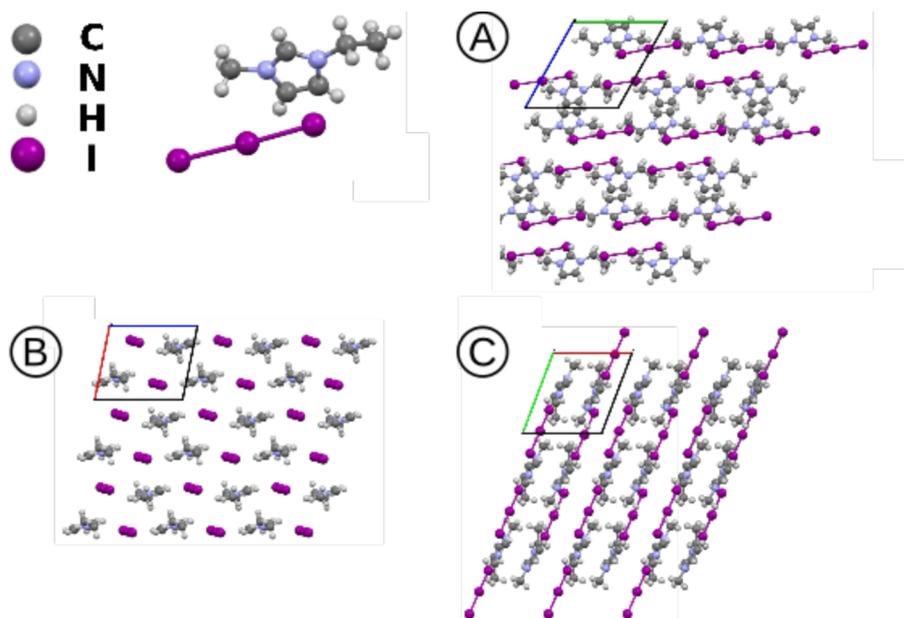


Abbildung 16: Kristallstruktur und Packungsmodell von C2MImI3, die Kristallachsen a (rot), b (grün) und c (blau) sind jeweils senkrecht in die Papierebene hinein in den Projektionen A, B und C dargestellt

Die Röntgeneinkristallstrukturanalyse bestätigt die erfolgreiche Bildung der Triiodidationen, welche sich leicht gekippt zur b-Achse im Kristallgitter anordnen. Diese isotrope Ausrichtung lässt sich auch durch polarisationsspektroskopische Aufnahmen von mittels Rotationsbeschichtung erzeugten dünnen IL-Schichten auf Glas erkennen (Abbildung 14 rechts).

Die Abstände zwischen den Iodatomen innerhalb des Triiodidanions betragen 2,91 Å und 2,94 Å. Der intraionische I-I-I Bindungswinkel beträgt 177,22°. Die Distanz zwi-

schen zwei Triiodidionen in Richtung der b-Achse beträgt $3,97 \text{ \AA}$. Damit ist die intermolekulare Distanz nur ein Angström größer als der intramolekulare Iod-Iod-Bindungsabstand.

Im Folgenden werden die charakteristischen Eigenschaften der erzeugten ILs untersucht. Zur Überprüfung der elektrischen Leitfähigkeit wird die Bandlückenenergie ermittelt. Anschließend werden die thermischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten untersucht. Zur Bestimmung der Bandlückenenergie der Triiodid-ILs werden sowohl spektroskopische Untersuchungen als auch Simulationen herangezogen. In den UV-VIS-Reflexionsspektren (Abbildung 17 A), welche hier zur besseren Vergleichbarkeit auf 550 nm normiert sind, zeigen sich breite Absorptionsbereiche von $320 - 700 \text{ nm}$. Die unter Anwendung der Kubelka-Munk-Funktion und des Plots nach Wood und Tauc (Gleichung 4) aus diesen Reflexionsspektren erhaltenen Bandlückenenergien sind in Tabelle 5 als „UV-VIS, experimentell“ aufgeführt.

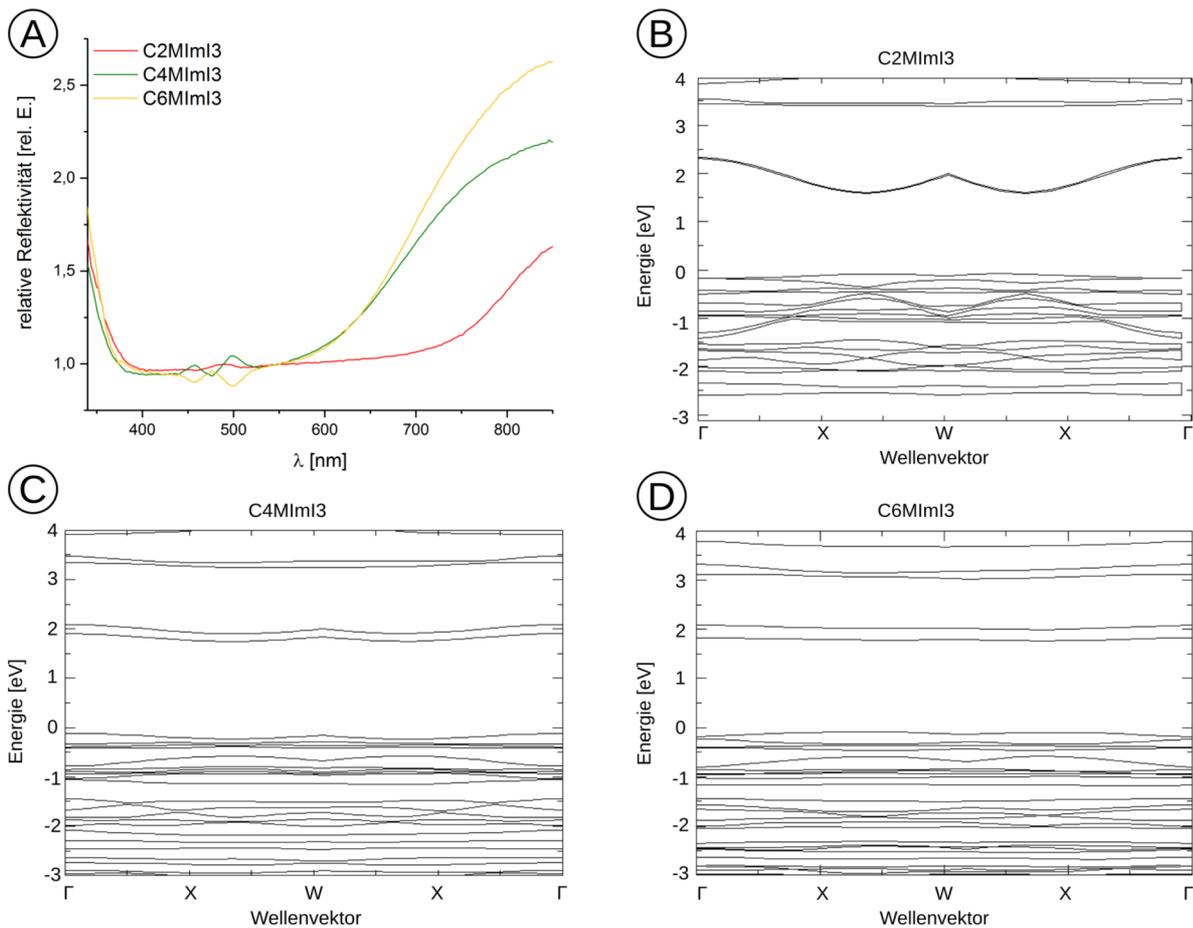


Abbildung 17: Auf 550 nm normierte UV-VIS-Spektren (A) und berechnete Bänder (B - D) der drei Triiodid-ILs

Mit Hilfe von Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT, von engl.: density functional theory) kombiniert mit dem Basissatz VASP (von engl.: Vienna Ab initio Simulation Package) kann auf Grundlage der experimentell bestimmten C2MIml3-Kristallstruktur die parabolische Bandstruktur der Triiodid-ILs bestätigt werden. Der direkte, erlaubte Bandlückenübergang aller drei Substanzen ergibt sich aus der berechneten Bandstruktur, dargestellt in den Bandstrukturdiagrammen (Abbildung 17 B - D). Die mit diesem Verfahren ermittelten Bandlückenenergien sind in Tabelle 5 als „VASP, berechnet“ den experimentell ermittelten Ergebnissen gegenübergestellt.

Tabelle 5: Experimentell ermittelte und berechnete Bandlückenenergien der Triiodid-ILs

IL	C2MIml3	C4MIml3	C6MIml3
UV-VIS, exp. [eV]	1,51	1,87	1,84
VASP, ber. [eV]	1,54	1,87	1,89

Die Bandlückenenergien der Triiodid-ILs liegen innerhalb des Bereiches von Halbleitern von > 0 eV bis 3 eV (Abbildung 6). Sie sind damit den Halbleitern zuzuordnen.

Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, sind die Triiodidionen der C2MIml3-IL in der Kristallstruktur entlang der b-Achse aufgereiht. Zum besseren Verständnis der Elektronendichteverteilung im Kristall der IL werden Simulationen vorgenommen und in Abbildung 18 visualisiert. Diese Berechnung erfolgt mit VASP basierend auf der C2MIml3-Kristallstruktur und einer 2x4x3-Matrix aus C2MIml3-Ionenpaaren.¹⁷⁴ Die berechnete Elektronendichteverteilung ist als Schnitt durch die Ebene der mittig in der Matrix befindlichen Iodatome dargestellt.

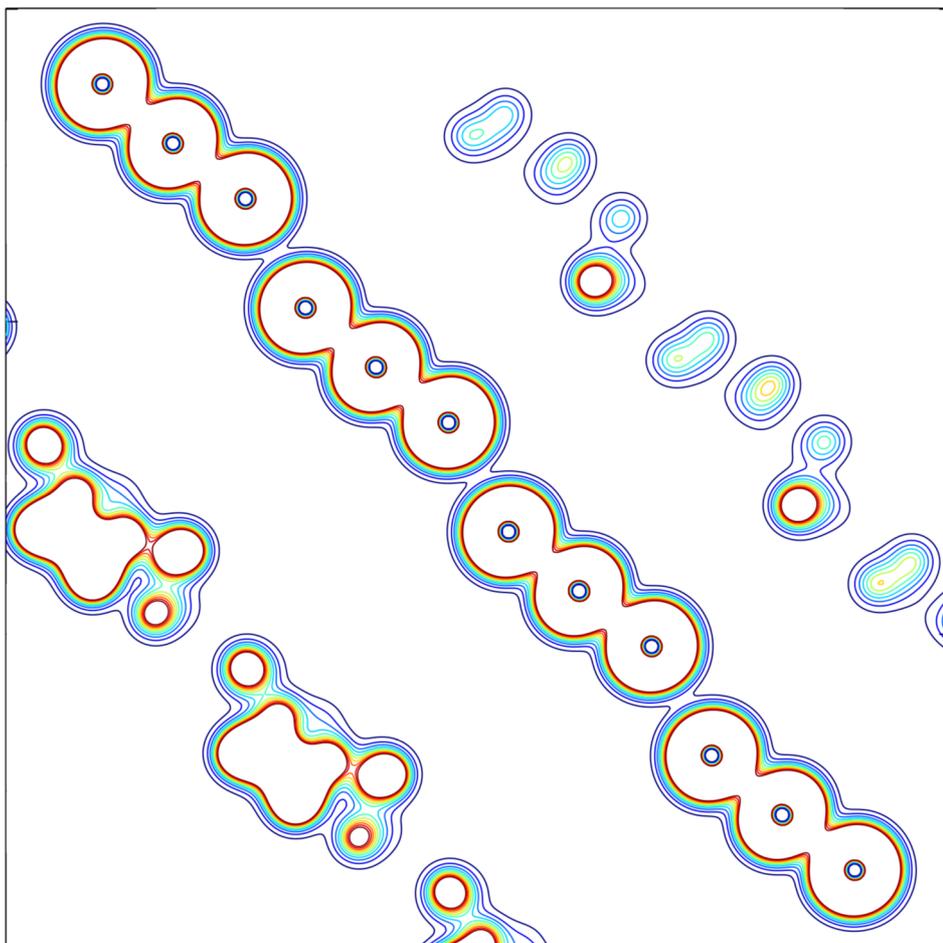


Abbildung 18: Grafische Visualisierung der berechneten Elektronendichteverteilung im C2MIm13-Kristall als Schnitt in der Ebene der Iodatome (lokale, relative Elektronendichte: blau = niedrig und rot = hoch)

Die thermische Analyse der drei Triiodid-ILs erfolgt mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, von engl.: differential scanning calorimetry). Die Substanzen zeigen in den TGA-Untersuchungen eine thermische Zersetzung oberhalb von 100°C. Deshalb wird die Maximaltemperatur in allen anderen durchgeführten Experimenten auf 80°C begrenzt.

In den durchgeführten DSC-Experimenten werden scharfe Kristallisationspeaks mit guter Reproduzierbarkeit beobachtet. Der Schmelzpeak des zweiten Aufheizvorganges ist exemplarisch für C2MIm13 in Abbildung 19 dargestellt.

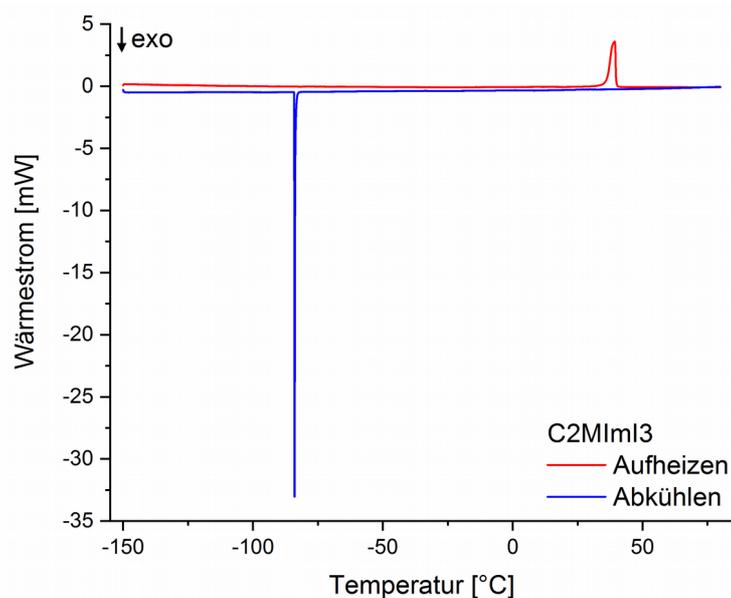


Abbildung 19: DSC-Thermogramm von C2MIml3 (Einwaage 14,544 mg, -150°C bis 80°C, 1 K/min, N₂-Atmosphäre) der Schmelz- und Kristallisationspeaks des jeweils zweiten Heiz und Kühlruns

Die Schmelzpunkte (Onset) und -enthalpien der drei I3ILs sind in Tabelle 6 gezeigt. C4MIml3 weist eine ausgeprägte kalte Kristallisation auf. Daher ist die Schmelzenthalpie ($\Delta_{\text{fus}}H$) für diese IL auch nach zahlreichen Experimenten nicht zu ermitteln.

Tabelle 6: Aus den DSC-Messungen erhaltene Schmelzpunkte T_m sowie Schmelzenthalpien $\Delta_{\text{fus}}H$ der Triiodid-ILs

IL	C2MIml3	C4MIml3	C6MIml3
T_m [°C]	39,3	-21,4	-10,1
$\Delta_{\text{fus}}H$ [kJ/mol]	18,68	/	22,92

4.2.2 Charakterisierung der Ionogelfolien

Durch die Kombination der I3ILs mit der Modellpolymermatrix PMMA können Ionogele produziert und zu Filmen gegossen werden (Abbildung 10). Dafür werden die zuvor gezeigten Triiodid-ILs in unterschiedlichen Konzentrationen dem PMMA zugesetzt. Fotografien (durch ein Mikroskop mit 30-facher Vergrößerung) der hergestellten Filme sind in Abbildung 20 neben den iodhaltigen PMMA-Gelen gezeigt. Die zu Vergleichszwecken erstellten Filme der PMMA-Matrix und Iodid-IL-IGs sind in Abbildung 43 dargestellt.

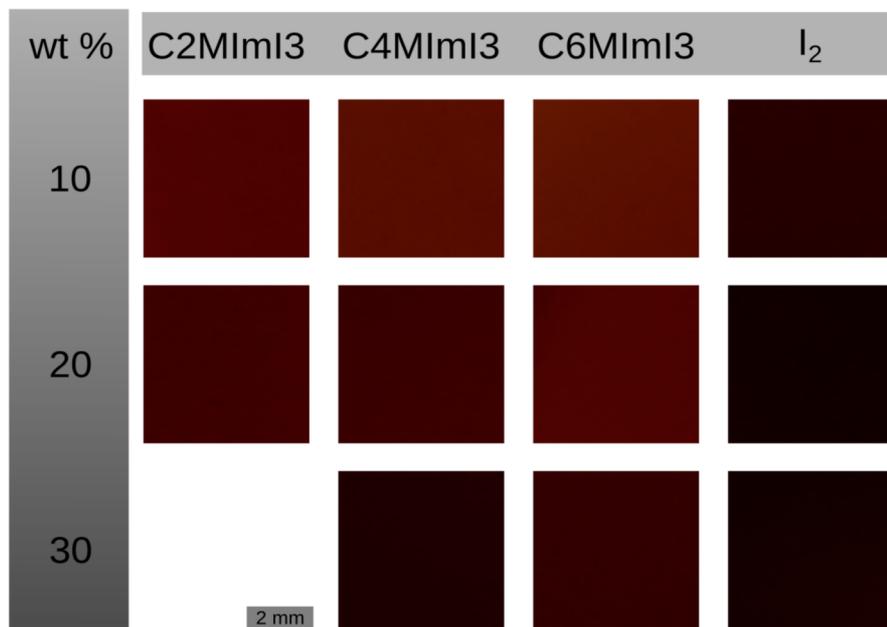


Abbildung 20: Fotografische Mikroskopaufnahmen (30-fache Vergrößerung) der Ionogele basierend auf den Triiodid-ILs, Darstellung in Abhängigkeit von den Konzentrationen der ILs und elementarem Iod (entsprechend für die iodhaltigen PMMA-Gele)

Die Filme sind sowohl aus makroskopischer als auch aus mikroskopischer Sicht homogen. Die einzige Ausnahme bildet das Ionogel IG30C2MImI3. Bei diesem Ionogel tritt eine Entmischung der IL sowohl in der Lösung während der Präparation als auch im resultierenden Film nach der Gussprozedur auf. Da das Ziel dieser Arbeit auf der Synthese von homogenen Ionogelfilmen liegt, wird dieses Ionogel nicht weiter untersucht.

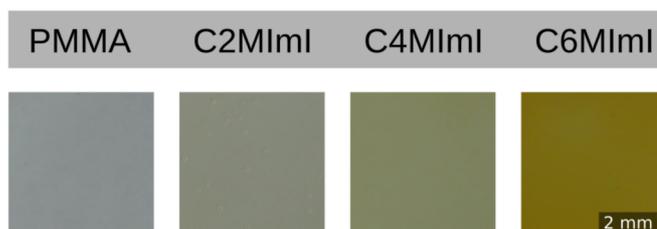


Abbildung 21: Mikroskopaufnahmen (30-fache Vergrößerung) von den Vergleichsproben: Ionogelfilme der Iodid-ILs (10 wt% IL) sowie der Matrix PMMA

Um die thermischen Parameter für die weiterführende Charakterisierung der Ionogel-
folien zu ermitteln, werden zunächst thermoanalytische Untersuchungen mittels TGA
und DSC durchgeführt. Anschließend wird mit Weitwinkelröntgenstreuungsmessun-
gen (WAXS, von engl.: wide angle X-ray scattering) geprüft, ob in den erzeugten Io-
nogelen die inkorporierte IL homogen verteilt ist. Abschließend wird der Erfolg des
Transfers der elektrischen Eigenschaften der IL auf das Ionogel überprüft. Die Band-
lückenenergie der Ionogele wird hierbei wie für die Triiodid-ILs mit Reflexions-UV-
VIS-Spektroskopie ermittelt. Mittels der Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie wird
die elektrische Leitfähigkeit der Materialien eingehender untersucht.

In Abbildung 22 wird die thermische Stabilität der CxMIml3-Ionogele exemplarisch
anhand von IG10C2MIml3 im Vergleich zu IG10I2 und der Matrix PMMA gezeigt.
Das PMMA ist, nach anfänglichem Massenverlust von etwa 7 wt% beginnend ab etwa
70°C (Abbildung 22 Vergrößerung), thermisch stabil bis 230°C. Ebenso zeigt sich,
dass sich das Ionogel IG10C2MIml3 ab 90°C zu zersetzen beginnt. Das Gel mit dem
entsprechende Iodanteil IG10I2 zeigt schon bei Erwärmung auf etwa 60°C einen
kontinuierlichen Massenverlust (Abbildung 22 Vergrößerung). Dies deckt sich mit ma-
kroskopischen Beobachtungen des Gasraumes oberhalb der Folie, der sich bei die-
ser Erwärmung violett verfärbt.

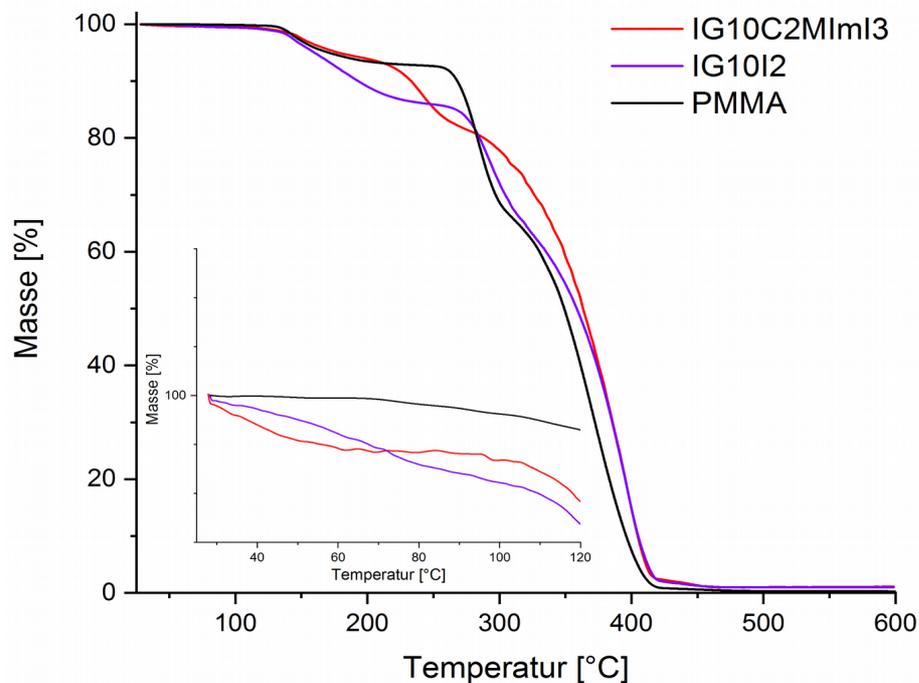


Abbildung 22: thermogravimetrische Untersuchungen der Ionogele IG10C2MIml3, IG10I2 und der Matrix PMMA, 10 K/min, Atmosphäre: synthetische Luft

Die auf PMMA basierten Substanzen zeigen oberhalb von 100°C eine Stufe bei etwa 250°C, bevor sie sich bei höheren Temperaturen in einem Schritt bis 450°C unter simulierten atmosphärischen Bedingungen vollständig zersetzen. Aufgrund der Stabilität der Triiodid-Ionogele bis etwa 90°C wird als Maximaltemperatur für alle weiteren Untersuchungen 80°C gewählt. Dies gewährleistet, dass die applizierten Temperaturprofile über den jeweiligen Messzyklus der Untersuchungen einen reversiblen Einfluss auf die Eigenschaften der Ionogele haben.

Die Untersuchungen der Triiodidionogele mittels dynamischer Differenzkalorimetrie sind exemplarisch für IG10C2MIml3 und IG20C2MIml3 in Abbildung 23 gezeigt. Zum Vergleich ist die DSC-Kurve der Matrix PMMA in diese Abbildung integriert. Es zeigt sich, dass die Glasübergangstemperaturen der Ionogele bei geringen Temperaturen auftreten. Die detektierten Onset-Glasübergangstemperaturen der Triiodidionogele sowie die der iodhaltigen PMMA-Gele und des Matrixmaterials PMMA sind in Abbildung 24 zusammenfassend dargestellt.

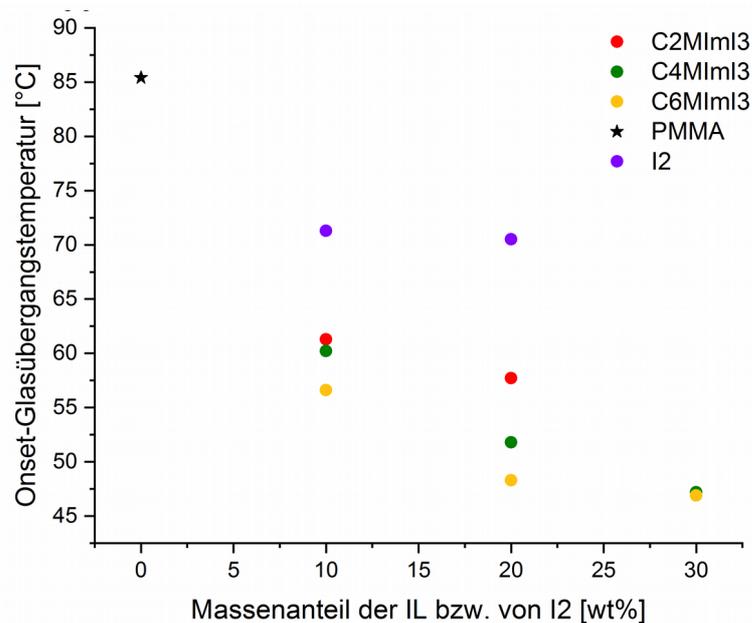


Abbildung 24: Glasübergangstemperaturen der Triiodidionogele im Vergleich mit denen der Iodionogele sowie der des Matrixmaterials PMMA

Die Verminderung der Glasübergangstemperatur im Vergleich zur Matrix PMMA zeigt sich über alle Ionogele hinweg.

Um die Homogenität innerhalb der Filme zu überprüfen, werden Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen durchgeführt. Mit diesem Verfahren lässt sich bestimmen, ob eine interne Strukturierung der Ionogele auf molekularer Ebene besteht. Die resultie-

renden Diffraktionsmuster aller WAXS-Untersuchungen sind in Abbildung 25 zusammengefasst. In den jeweiligen Quadranten A - D sind die Ionogele der drei Triiodid-ILs nach Kationen sortiert (A - C) sowie Referenzmessungen (D) dargestellt. Die Signale in Abbildung 25 bei 15, 28 und 45 2θ können den für die Probenpräparation verwendeten Mylar®-Folien (Abbildung 25 D) zugeordnet werden. Der sichtbare Reflex bei 13 2θ und das breite Signal im Bereich von 10 bis 25 2θ resultieren aus der PMMA-Matrix. Für einen besseren Vergleich werden Pulverstreusignale der reinen Substanzen aus den Kristallstrukturen von C2MImI3 (C2MImI3 Pulver, rot durchgezogen) und Iod (I2 Pulver, violett durchgezogen, nach Harris *et al.*) berechnet und im entsprechenden Grafikteil eingefügt.¹⁷⁵ Da die IGs schwach streuen, wird die Messzeit pro Probe von üblicherweise zwei Stunden auf 10 Stunden erhöht. Im Anhang sind die in Abbildung 25 zusammengefassten Diffraktogramme (Abbildung 47 Seite 148 bis Abbildung 50 Seite 150) noch einmal detaillierter dargestellt.

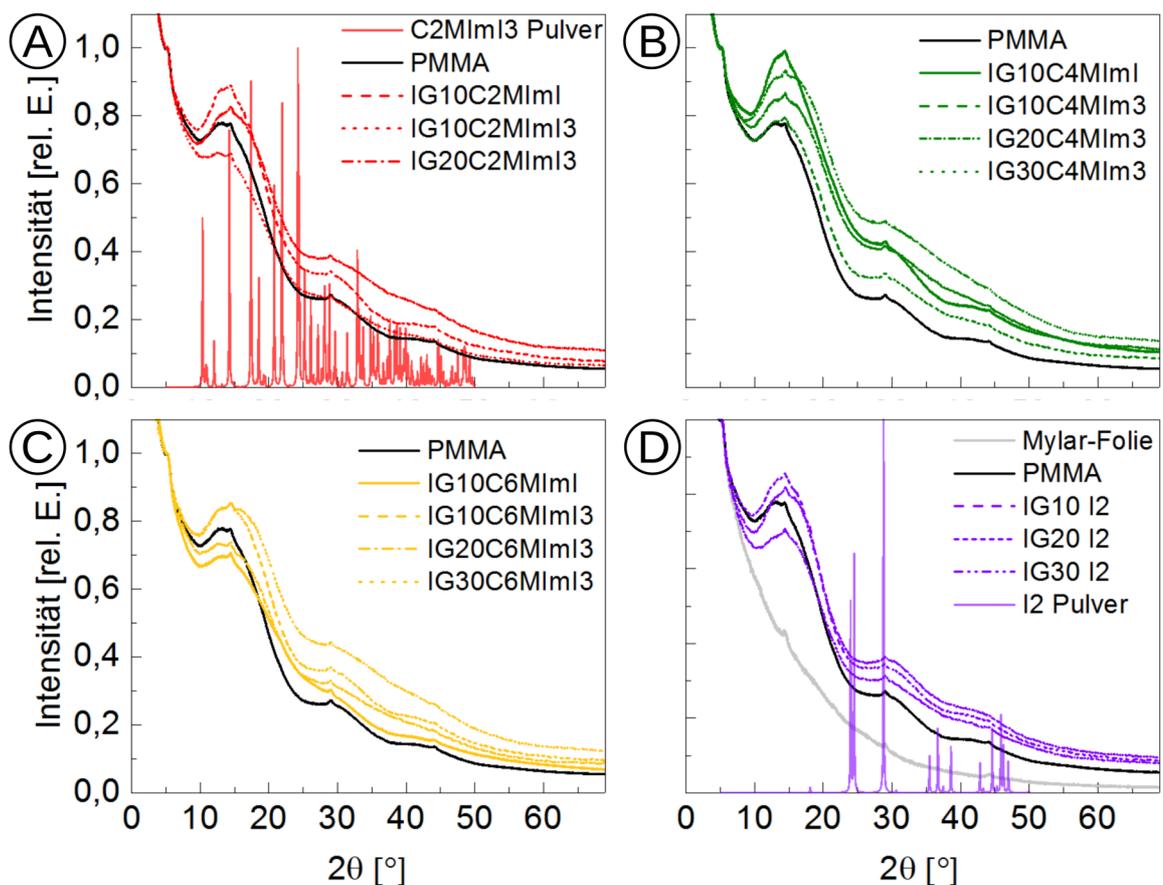


Abbildung 25: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der ILs, IGs und der reinen iodidhaltigen Polymerfilme im Vergleich mit berechneten Pulverdiffraktionsmustern ausgehend von Einkristallstrukturdaten (basierend auf A: C2MIm-Kation, B: C4MIm-Kation, C: C6MIm-Kation und D: Iod und Mylar-Folie)

Zur optischen Analyse der elektrischen Eigenschaften werden die Bandlückenenergien der Ionogele, wie oben für reine ILs gezeigt, durch Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie bestimmt. Die Ionogele haben Bandlücken im Bereich von 2,1 eV bis 2,6 eV. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 26 ebenfalls die Bandlücken der Matrix PMMA sowie der drei Triiodid-ILs eingetragen. Weiterführende Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit der Ionogelfolien erfolgen mittels der Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie.

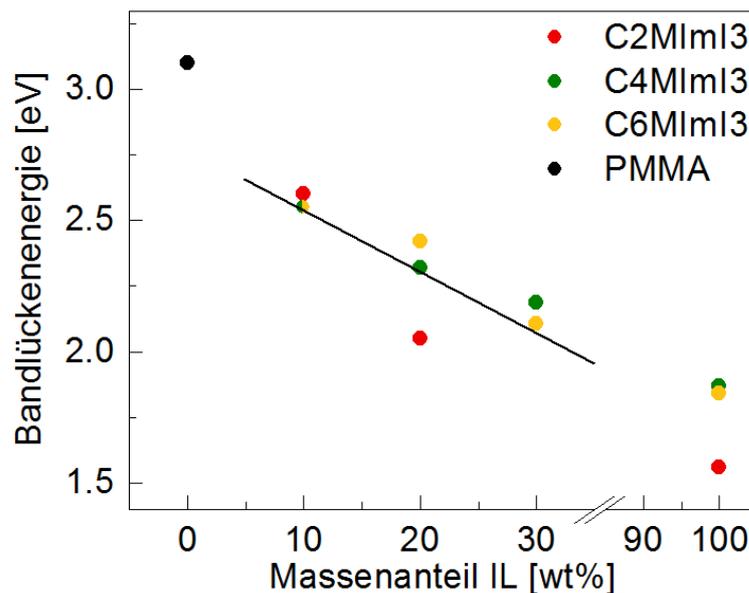


Abbildung 26: Bandlückenenergien der Ionogele in Abhängigkeit des Massenanteils der IL im IG sowie der verwendeten ionischen Flüssigkeit

Die vergleichenden Untersuchungen der Leitfähigkeit werden in Abhängigkeit der Geometrie des Kations sowie des Anteils der ionischen Flüssigkeit im IG (Abbildung 27 A und B) als auch in Abhängigkeit der Frequenz und der Temperatur (Abbildung 28) durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Leitfähigkeit der IGs bei gleicher Temperatur (hier exemplarisch für 25°C in Abbildung 27 A gezeigt) vom verwendeten Kation abhängig ist.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsuntersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Abbildung 28 am Beispiel von IG30C4MIm3 (gefüllte Quadrate) im Vergleich zur Matrix PMMA (leere Quadrate) verdeutlicht. Aus dem in Abbildung 27 gezeigten Frequenzspektrum werden exemplarisch einige Frequenzen gewählt, an denen die Temperaturabhängigkeit (Abbildung 28) gezeigt wird. Sie sind mittels eines separaten Farbcodes aufgeschlüsselt.

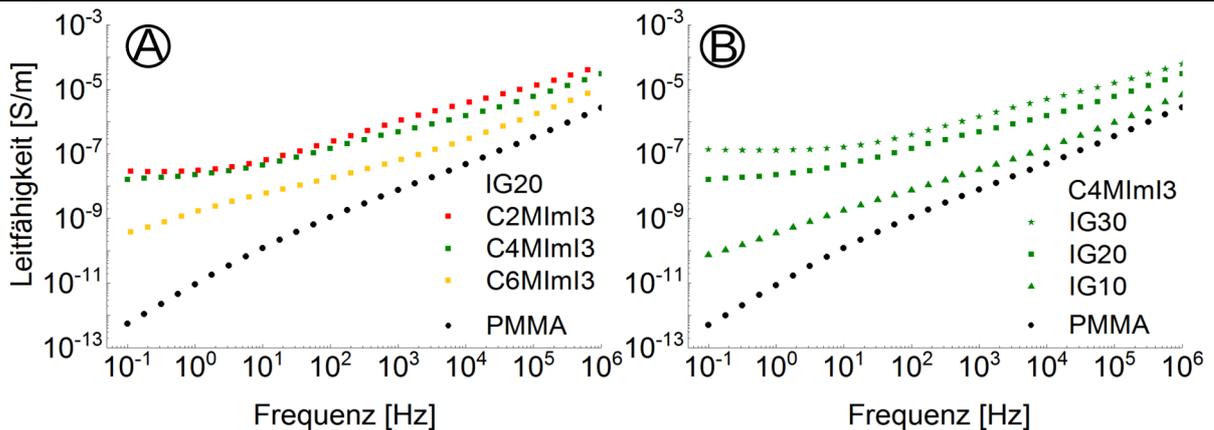


Abbildung 27: Leitfähigkeitsmessungen der IGs bei 25°C (A) in Abhängigkeit der Kationenseitenkettenlänge bei je 20 wt % IL und (B) in Abhängigkeit des Masseanteils der IL 10 - 30 wt % am Beispiel des C4MIml3

Mit zunehmender Temperatur ist ein relativer Anstieg der Leitfähigkeit des Ionogels im Vergleich zum reinen Matrixmaterial zu beobachten. Im Gegensatz zu PMMA steigt die Leitfähigkeit des Ionogels IG30C4MIml3 im tieferen Frequenzbereich des untersuchten Frequenzspektrums ab circa -30°C stark an. Ab dieser Temperatur gleicht sich die Leitfähigkeit niedrigerer Frequenzen denen höherer Frequenzen an. In der Folge nimmt die Frequenzabhängigkeit der Ionogelleitfähigkeit ab. Die Abnahme der Frequenzabhängigkeit des PMMA beginnt für tiefe Frequenzen (0,1 Hz bis 10 Hz) ab einer Temperatur von etwa 50°C, bleibt im Gegensatz zum Ionogel aber ausgeprägter.

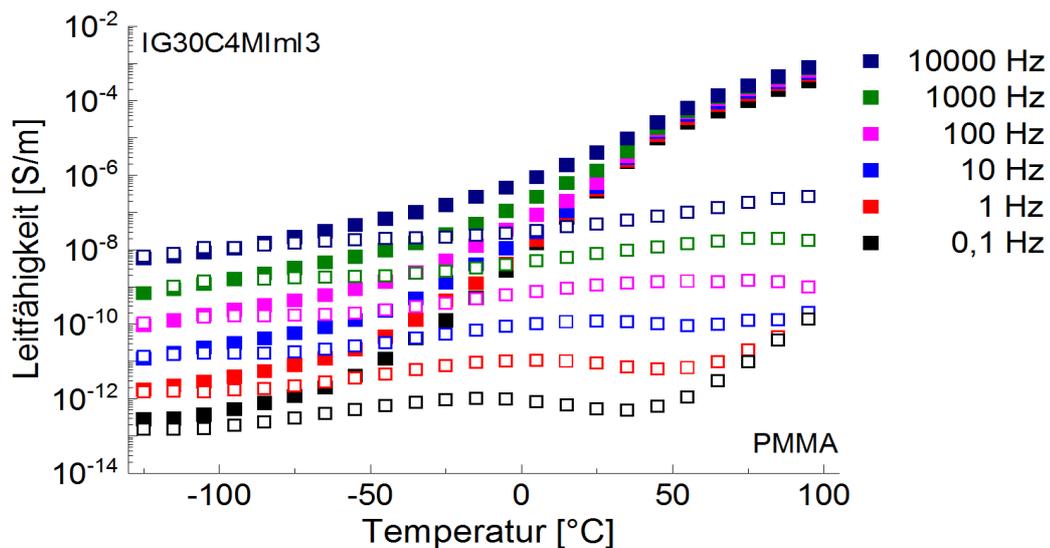


Abbildung 28: Leitfähigkeitsuntersuchung in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel des Ionogels IG30C4MIml3 (gefüllte Quadrate) sowie der Matrix PMMA (leere Quadrate), die untersuchten Frequenzen sind durch die Farbskala angegeben

Da die Ionogele als Materialien im realen Einsatz sein sollen, ist die Lebensdauer und damit die Reversibilität unter schwankendem Parametereinfluss ein entscheidender Faktor für die Anwendung im Materialbereich. Daher wird die elektrische Leitfähigkeit der Materialien vor und nach der Experimentierdauer von neun Stunden unter dem applizierten Temperatur- und Frequenzprofil ermittelt. Die Ergebnisse der Messungen sind inklusive des Startpunktes bei 0 h und des letzten Messpunktes bei 9 h in Abbildung 29 A dargestellt. Das Temperaturprofil der insgesamt neunstündigen BDS-Untersuchung der Ionogele ist in Abbildung 29 B gezeigt. Das Temperaturprogramm startet bei 25°C, erreicht zuerst seine tiefste Temperatur, steigt dann bis zur Maximaltemperatur und geht anschließend zur Starttemperatur zurück. Daher wird der Frequenzbereich bei 25°C dreimal im Laufe eines Temperaturprogramms gescannt (Abbildung 29 A). Dadurch kann die Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit über die Dauer des Experimentes untersucht werden, welche Rückschluss auf das elektrische Verhalten und die Reversibilität der Ionogele zulässt.

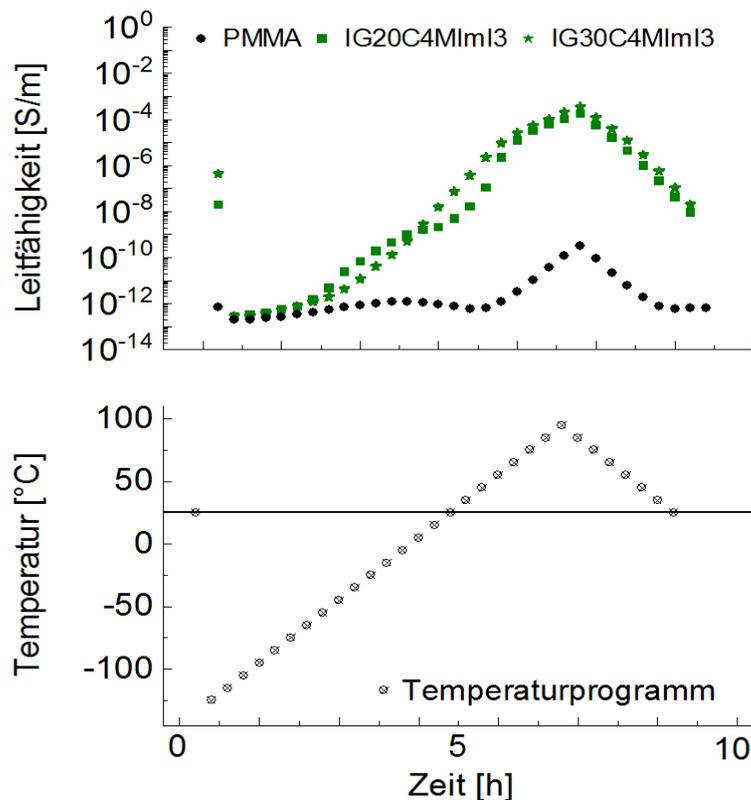


Abbildung 29: BDS-Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit der IG-Folien IG20C4MImI3 und IG30C4MImI3 sowie der Matrix PMMA über den Messzeitraum jeweils beispielhaft für 0,1 Hz (A) sowie das verwendete Temperaturprogramm (B)

Diese Messpunkte, der in Abbildung 29 A unter anderem dargestellten BDS-Untersuchungen der Leitfähigkeit bei 25°C, sind für die bessere Vergleichbarkeit in Tabelle 7 zusammengetragen. An diesen drei Punkten können für die untersuchten Materialien ähnliche Leitfähigkeiten ermittelt werden, welche Rückschlüsse auf die Zyklenfestigkeit zulassen können.

Tabelle 7: Elektrische Leitfähigkeit σ der Ionogele IG20C4MIml3, IG30C4MIml3 sowie der Matrix PMMA über den Verlauf der BDS-Untersuchungen bei 0,1 Hz und je 25°C zu Beginn (0 h) während (5 h) des Temperaturdurchlaufs und am Ende (9 h) der Untersuchungen (Abbildung 29)

Substanz	$\sigma_{0\text{ h}}$ [S/m]	$\sigma_{5\text{ h}}$ [S/m]	$\sigma_{9\text{ h}}$ [S/m]
IG20C4MIml3	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$9,1 \cdot 10^{-9}$
IG30C4MIml3	$4,2 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$
PMMA	$6,8 \cdot 10^{-13}$	$5,8 \cdot 10^{-13}$	$6,7 \cdot 10^{-13}$

4.2.3 Diskussion

Ionische Flüssigkeiten

Die betrachteten ionischen Flüssigkeiten C2MIml3, C4MIml3 und C6MIml3 werden durch die Reaktion der jeweiligen IL CxMIml mit elementarem Iod synthetisiert. Dabei erfolgt eine Reaktion eines Iodidions und eines Iodmoleküls zum Triiodidion.¹⁷³

Aus den experimentell erhaltenen Kristallstrukturdaten ist ersichtlich, dass die beiden intraionischen Iod-Iod-Bindungen mit 2,91 Å und 2,94 Å annähernd gleich lang sind. Mit einem Bindungswinkel zwischen den drei Iodatomen innerhalb des Triiodidions von 177,22° ist das Ion nahezu linear. Über eine solche Triiodidgeometrie verfügen auch andere Substanzen mit einem relativ großen, organischen Kation, wie beispielsweise Tetrabutylammonium.^{173,176} Zusätzlich weisen die ermittelten Atomabstände und der Bindungswinkel eine gute Übereinstimmung zu Daten anderer Triiodidverbindungen aus der Cambridge Structural Database auf. Diese Daten haben einen durchschnittlichen Iod-Iod-Abstand von 2,92 Å sowie einen Bindungswinkel innerhalb des Triiodidions von 176,4°.¹⁷³ Die Kristallstruktur von C2MIml3 wurde zeitgleich mit der Gruppe um Fei *et al.* aufgeklärt. Durch diese Gruppe wurde die Struktur zusammen mit weiteren Kristallstrukturen von Oligoiodid-ILs zuerst veröffentlicht.¹⁷⁷

Die Ladung ist gleichmäßig auf den beiden terminalen Iodatomen lokalisiert.^{178,179} In der C2MIml3-Kristallstruktur zeigt sich, dass die Triiodidionen sehr nah entlang der b-Achse des Kristalls angeordnet sind. Der interionische Abstand der Triiodidionen ist mit 3,97 Å nur etwa 1 Å größer als der I-I-Bindungsabstand. Weiterhin überlappen die

Potentialflächen der Triiodidionen bei niedrigen Energiedichten, wie die Darstellung der simulierten Elektronendichte im C2MIml3-Kristall entlang der b-Achse zeigt (Abbildung 18, hier blau dargestellt). Dies legt den Schluss nahe, dass entlang dieser Raumrichtung die Ausbildung von Wechselwirkungen oder chemischen Bindungen möglich ist. Daher ist die ionische Leitfähigkeit entlang dieser Kristallachse ähnlich einem Grotthus-Mechanismus aufgrund der räumlichen Nähe der Triiodidionen wahrscheinlich.¹⁸⁰ Untersuchungen zeigen, dass die Leitfähigkeit von Substanzen mit Oligoiodid anionen üblicherweise mit dem Anteil bzw. der Kettenlänge der Oligoiodid spezie in der Verbindung, steigt.¹⁸¹ Dies führen Stegemann *et. al* auf die elektronische Wechselwirkung mit kurzen Diffusionslängen der Iodmoleküle und Triiodidionen zurück.¹⁸¹ Üblicherweise treten kurze interionische Abstände bei Penta- und Hepta iodidverbindungen auf.¹⁷³ Bei der untersuchten C2MIml3-IL sind die Triiodidionen zueinander ausgerichtet und weisen kleine Abstände auf. Daher scheint hier die Wechselwirkung der Triiodidionen analog eines Grotthus-Mechanismus trotz des vergleichsweise geringen Iodanteils möglich.

Die Fotografie der IL (Abbildung 14 links) zeigt, wie oben beschrieben, einen metallischen Glanz des Materials. Dieser Glanz ist bei Oligoiodidverbindungen bereits für Penta iodide und höhere Oligoiodide beschrieben.¹⁷³ Die drei untersuchten ILs zeigen schon als Triiodide diesen metallischen Glanz.

Zur Verifizierung der experimentell erhaltenen Daten werden Simulationen durchgeführt. Diese stützen die erhaltene Kristallstruktur und zeigen eine ähnliche Bandlücke. Die sowohl experimentell als auch aus Simulationen erhaltenen Bandlückenenergien sind in Tabelle 5 aufgelistet und weisen eine hohe Übereinstimmung auf. Diese hohe Konformität zwischen den aus Berechnungen erhaltenen Bandlücken und den experimentellen Befunden, legt den Schluss nahe, die Simulation zur Identifikation unbekannter Substanzen im Hinblick auf die elektrisch halbleitenden Eigenschaften heranzuziehen. Dadurch wäre es möglich, effektiv nach Leitstrukturen ohne vorherige Durchführung von Laborexperimenten, zu suchen. Ein Blick auf die experimentell erhaltenen Bandlückenenergien der I3ILs zeigt, dass die Bandlücke von C2MIml3 mit 1,51 eV etwas kleiner als die von C4MIml3 (1,87 eV) und C6MIml3 (1,84 eV) ist. Die beiden längerkettigen ILs weisen annähernd die gleiche Bandlückenenergie auf. Aus der Struktur der simulierten Bänder zeigt sich der direkte

Bandlückenübergang der drei Triiodid-ILs. Die in dieser Arbeit erhaltenen Bandlückenenergien befinden sich in einem Bereich anderer bekannter Halbleiter wie Galliumarsenid (1,42 eV), Selen und Cadmiumselenid (beide 1,74 eV) sowie Cadmiumtellurid (1,45 eV) und lassen den Rückschluss zu, dass die untersuchten ILs ebenso elektrisch halbleitend sind. Dadurch werden die untersuchten ILs vor allem für optische Anwendungsbereiche, wie die Photovoltaik oder Sensorik, interessant.

Für den Einsatz der ILs als Halbleiter sind neben den elektrischen Eigenschaften die thermischen Eigenschaften von Bedeutung. Die DSC-Untersuchungen der vorliegenden ILs zeigen Schmelzpunkte deutlich unterhalb von 100°C. Sie sind damit auch nach der klassischen Definition als ionische Flüssigkeiten einzuordnen. Die ionischen Flüssigkeiten C4MImI3 und C6MImI3 sind bei Raumtemperatur flüssig. Dahingegen ist die IL C2MImI3 bei Raumtemperatur fest. Sie wird oberhalb von 39,3°C flüssig. Flüssige oligoiodidhaltige Verbindungen sind bereits bekannt. Sie weisen vor allem monovalente, asymmetrische Kationen, welche ihre elektrische Ladung gut über die Oberfläche verteilen können, auf.^{173,181} Entsprechend vermindert sich, auch durch sterische Effekte, der Schmelzpunkt der untersuchten Triiodid-ILs mit einer Verlängerung der Seitenkette zu -21,4°C (C4MImI3) und -10,1°C (C6MImI3). Da die Bandlückenenergie der drei ILs recht ähnlich ist, kann in einem Bereich von -21,4°C bis 39,3°C je nach Anwendung gewählt werden, ob der Halbleiter fest oder flüssig eingesetzt werden soll.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die drei vorgestellten Triiodid-ILs, basierend auf Imidazoliumkationen, oberhalb von 39,3°C flüssige Halbleiter sind. Dies stellt eine Neuheit dar. Gleichzeitig sind zwei der drei Substanzen, C4MImI3 und C6MImI3, bei Raumtemperatur flüssige Halbleiter. Dadurch können neue Anwendungsfelder in der Elektronik eröffnet sowie bestehende Applikationen wie Radioisotopenbatterien in ihren Einsatzgebieten erweitert werden.

Ionogelfolien

Die elektrisch halbleitenden Ionogele werden durch einen diskontinuierlichen Gießprozess aus den drei vorgestellten Triiodid-ILs erzeugt. Die thermogravimetrischen Untersuchungen dieser gegossenen Folien erlauben Aussagen über die thermische Stabilität der hergestellten Materialien. Am Beispiel der Ionogelfolie IG10C2MImI3 (Abbildung 22) wird die höhere thermische Widerstandsfähigkeit gegenüber dem iodhaltigen PMMA-Gel IG10I2 deutlich. Es zeigt sich, dass das Iod aus der PMMA-Ma-

trix schon bei leichter Erhöhung der Temperatur entweicht. Das triiodid-IL-haltige Ionogel hingegen bleibt bis 90°C stabil (Vergleich Abbildung 22 Vergrößerung). Ursächlich hierfür ist zum einen die literaturbekannte, höhere thermische Stabilität der ionischen Flüssigkeiten.^{9,37} Zum anderen ist das Iod im Triiodidion der IL chemisch gebunden. Im Gegensatz dazu ist das Iod im iodhaltigen PMMA-Gel lediglich physikalisch gelöst. ILs tragen als Additiv im Ionogel zur thermischen Widerstandsfähigkeit bei.²⁶ Ab etwa 200°C zersetzen sich das iodhaltige PMMA-Gel sowie das Ionogel. Das reine Matrixmaterial widersteht dem thermischen Stress bis etwa 230°C. Ab dieser Temperatur zersetzen sich alle untersuchten Materialien unter Luftatmosphäre bis 450°C vollständig.

Der Restfeuchteanteil der untersuchten ionischen Flüssigkeiten sowie der resultierenden Ionogele wird nicht näher bestimmt, da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Erzeugung des Modellsystems sowie auf dem Transfer der ILs in die Matrix liegt. Der Wasseranteil soll an dieser Stelle jedoch abgeschätzt werden. Zur Bestimmung des Wasseranteils wird für ionische Flüssigkeiten häufig die Karl-Fischer-Titration verwendet.^{182–184} Ähnliche ionische Flüssigkeiten, wie 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat, enthalten beim Anbruch der Substanzverpackung einen Anteil von unter 100 ppm Wasser als Verunreinigung.¹⁸³ Lässt man die IL jedoch in einem geöffneten Gefäß für zwei Stunden bei Raumtemperatur an der Luft stehen, steigt der Wasseranteil auf 200 ppm.¹⁸³ Trocknet man ILs wie beispielsweise Trimethyl-*n*-hexylammonium(trifluoromethylsulfonyl)amid für zwei Stunden unter Feinvakuumbedingungen bei 120°C, so sinkt der Wasseranteil unterhalb 50 ppm.¹⁸² Das in dieser Arbeit verwendete Matrixmaterial hingegen, kann in feuchter Atmosphäre bis zu 1,9 g Wasser pro 100 g PMMA aufnehmen.¹⁸⁵ Diese Feuchtigkeit könnte über die Betriebsdauer in das Ionogel eindringen. Innerhalb dieses Bereiches wird sich der Restfeuchteanteil der IL und des entsprechenden IGs bewegen. Dieser Wassereintrag könnte durch den Einsatz eines hydrophoberen Matrixmaterials oder eine entsprechende Verkapselung des Ionogels vermieden werden.

Die weiterführenden kalorimetrischen Untersuchungen der Ionogelkomponenten mittels DSC weisen jeweils einen Glasübergang, ILs (im Bereich von -81°C) und PMMA-Matrix (91,9°C), auf. Die Triiodidionogele zeigen ebenso jeweils einen Glasübergang, allerdings in anderen Temperaturbereichen von 35 bis 65°C (siehe Abbildung 23 und

24). Das Auftreten nur einer Glasübergangstemperatur im Gel weist darauf hin, dass die Komponenten im untersuchten Mischungsbereich kompatibel und daher mischbar sind.^{186,187} Weiterhin lässt sich schlussfolgern, dass die ionische Flüssigkeit im Ionogel homogen verteilt ist. Die Glasübergänge der Ionogele sind, im Vergleich mit der reinen Matrix, zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies lässt sich durch die Eigenschaft der ionischen Flüssigkeiten, in Polymeren als Weichmacher zu wirken, begründen. Die Verschiebung der Glasübergangstemperatur ist dabei von der Additivmenge abhängig. Dies lässt sich exemplarisch anhand der Ionogele, welche die ionische Flüssigkeit C2MIm13 enthalten, zeigen (Abbildung 23). Die Ergebnisse der DSC (Abbildung 30) zeigen, insbesondere in der Vergrößerung, dass die C2MIm13-haltigen Ionogele, im Gegensatz zur reinen ionischen Flüssigkeit, keinen Schmelzpeak aufweisen. Dieser Schmelzpeak müsste bei einer inhomogenen Verteilung der ionischen Flüssigkeit in der Matrix innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs ein Signal liefern. Die Abwesenheit des IL-Schmelzpeaks im Ionogel deutet demnach auf eine homogene Verteilung der Ionogelkomponenten hin.

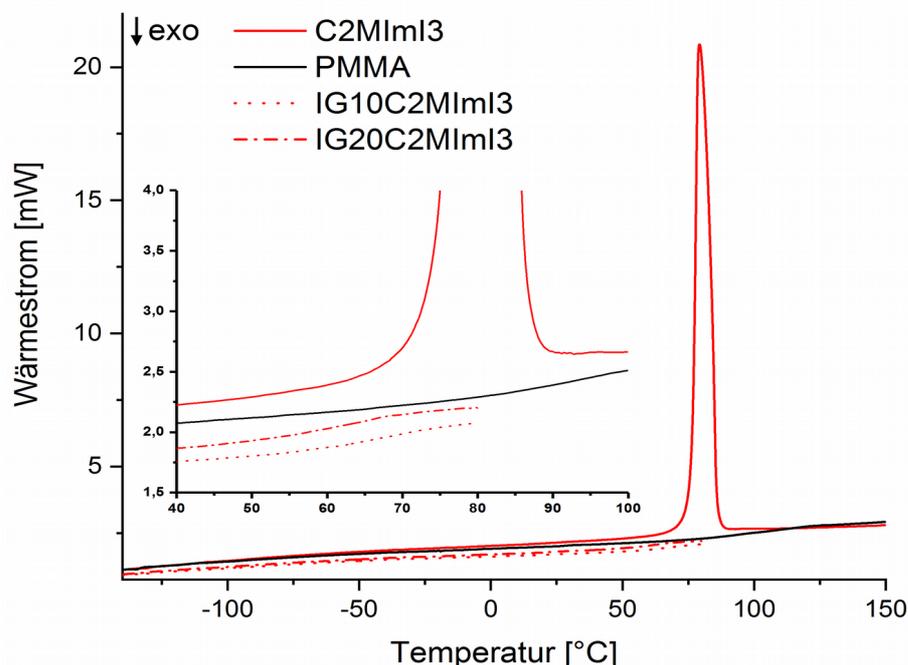


Abbildung 30: DSC-Untersuchungen der C2MIm13-IL, der entsprechenden Ionogele und PMMA

Die Ionogele sind bei augenscheinlicher und mikroskopischer Betrachtung (Abbildung 20 und 43) homogen und daher nach der Definition von Kramer *et al.* als Ionogele einzuordnen.¹⁸⁸ Um die durch die DSC-Untersuchungen indizierte Homogenität der Triiodidionogele zu belegen, werden Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen durchgeführt. Für alle analysierten Ionogelfolien werden ähnliche Diffraktions-

muster erhalten (Abbildung 25 A bis C). Deutlich zu erkennen ist die Abwesenheit von scharfen Reflexen in den Diffraktogrammen der Ionogele. Im Gegensatz dazu stehen die scharfen Pulverdiffraktionsreflexe der reinen IL C2MImI3 und der Referenz Iod (Abbildung 25 A und D). Entgegen den Erwartungen lassen sich in den Diffraktionsmustern der Ionogele keine scharfen Signale, wie für die beiden kristallinen Vergleichssubstanzen, finden. Sie treten ebenso nicht in Teilen oder als Überlagerung auf. Stattdessen finden sich breite diffuse Maxima. Diese treten auf, wenn die Ausdehnung der geordneten Bereiche kleiner als 10 nm ist.¹⁸⁹ Daher lässt sich keine Fernordnung der Additive in den Gelen feststellen. Die Ergebnisse weisen auf ein festes, röntgenamorphes und daher glasartiges Netzwerk mit einer homogenen Additivverteilung hin. Daraus resultiert, dass im Gegensatz zur IL, eine ionische Leitfähigkeit analog des Grotthus-Mechanismus im Ionogel unwahrscheinlich ist.

Zur Klärung der elektrischen Leitfähigkeit im Ionogel werden, analog zu den Analysen der ionischen Flüssigkeiten, spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die ermittelten Bandlückenenergien der ILs zeigen deren elektrisch halbleitenden Charakter auf. Ist der Transfer der IL-Eigenschaften auf das Ionogel erfolgreich, werden sich diese auch bei den erzeugten Ionogelfolien anhand der Bandlückenenergie nachweisen lassen.

Die ermittelten Bandlückenenergien der Ionogelfolien sind in Abbildung 26 dargestellt. Für alle erzeugten Ionogelfolien und die Matrix PMMA kann eine Bandlückenenergie bestimmt werden. PMMA ist mit einer Bandlückenenergie von 3,1 eV ein klassischer Isolator ($E_{\text{gap}} > 3 \text{ eV}$). Durch den Zusatz der drei verschiedenen Triiodid-ILs zum PMMA werden elektrisch halbleitende Ionogele ($E_{\text{gap}} = 2,1 \text{ eV} - 2,6 \text{ eV}$) erzeugt. Deren Bandlückenenergien liegen im Bereich von elektrischen Halbleitern und unterscheiden sich von der elektrisch isolierenden Matrix. Daraus resultiert, dass der Transfer der IL-Eigenschaften in das Ionogel erfolgreich ist. Untersuchungen in Abhängigkeit des IL-Anteils sind ebenfalls in Abbildung 26 dargestellt. Im Bereich vom reinen PMMA zur reinen IL (0 % bis 100 % IL-Anteil im IG) ist ein klarer Trend hin zu kleineren Bandlückenenergien erkennbar. Dieser Zusammenhang wird durch eine "Trendlinie" in Abbildung 26 grafisch verdeutlicht. Die Erhöhung des IL-Anteils im Ionogel korreliert mit einer Verringerung der Bandlückenenergie. Die Bandlückenenergie der Ionogele kann in Abhängigkeit des IL-An-

teils von 10 bis 30 wt% im IG und durch die Wahl des Kations in einem Bereich von 2,1 - 2,6 eV gezielt eingestellt werden.

Unter Anwendung eines alternierenden elektrischen Feldes können die elektrischen Eigenschaften der IGs detaillierter untersucht werden. Hierzu wird die Dielektrische-Breitbandspektroskopie herangezogen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Untersuchungen diskutiert. Analysiert wird das Verhalten der erzeugten Ionogele auf ein von außen appliziertes elektrisches Wechselfeld in dem beschriebenen Frequenzbereich. Diese Untersuchungen erlauben Rückschlüsse auf die elektrische Leitfähigkeit der Materialien. Die Untersuchungen erfolgen in Abhängigkeit von der eingesetzten IL, dem IL-Anteil, dem Temperaturbereich als auch der Experimentierdauer.

Durch die Wahl der IL sind die verschiedenen Eigenschaften der Ionogele einstellbar. In der vorliegenden Arbeit resultieren aus dem Einsatz der verschiedenen ILs Ionogele mit unterschiedlichen Eigenschaften. Die eingesetzten ILs unterscheiden sich strukturell durch die Länge ihrer Kohlenstoffseitenkette. Daraus resultieren unter anderem unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten in den Ionogelen. Diese sind exemplarisch für die Temperatur von 25°C in Abbildung 27 A gezeigt. Im Gegensatz zu IG20C6MIml3 sind die Ionogele mit 20 wt% C2MIml3- und C4MIml3-IL im gesamten untersuchten Frequenzbereich elektrische Halbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit nimmt dabei mit steigender Seitenkettenlänge ab. Die Ladungsträgerbewegung könnte durch eine längere Seitenkette zunehmend behindert werden. Außerdem fällt auf, dass die Ionogele mit den kürzeren Seitenketten (C2 und C4) ein ähnliches Verhalten der Leitfähigkeit über den Frequenzbereich aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Ionogele zeigt eine ähnliche Frequenzabhängigkeit. Für die IGs mit den ionischen Flüssigkeiten C2MIml3 und C4MIml3 ergibt sich für niedrige Frequenzen von etwa 0,1 - 10 Hz ein Plateau. Dieses Plateau deutet auf einen typischen ioni-schen Leiter hin, wie sie bei amorphen Gläsern und Kunststoffen zu finden sind.^{190,191} Die Leitfähigkeit des Ionogels IG20C6MIml3 ist im Gegensatz zu den anderen beiden IGs niedriger, so dass das IG erst bei Frequenzen größer 35 Hz elektrisch halbleitend ist. Es weist kein ausgeprägtes Plateau bei kleinen Frequenzen auf.

Die elektrische Leitfähigkeit kann durch den Anteil der ionischen Flüssigkeit im IG beeinflusst werden. Dies ist in Abbildung 27 B beispielhaft für das Ionogel der IL C4MI-

mI3 bei verschiedenen Masseanteilen dargestellt. Die Leitfähigkeit steigt mit größerem IL-Anteil im Ionogel. Bei höheren IL-Anteilen (20 wt% und 30 wt% C4MI_mI₃) sind die Ionogele bei 25°C über den gesamten Frequenzbereich elektrische Halbleiter. Für 10 wt% ist dies erst ab höheren Frequenzen der Fall. Die Zunahme der Leitfähigkeit des Ionogels mit 10 wt% zu 20 wt% ist größer als von 20 wt% zu 30 wt%. Diese Zunahme erfolgt nicht linear und ist ausgeprägter bei niedrigeren Frequenzen. Bei höheren IL-Anteilen (20 wt% und 30 wt%) erfolgt die Ausbildung eines Plateaus, wie zuvor beschrieben. Daraus lässt sich schließen, dass mit zunehmendem IL-Anteil die Leitfähigkeit insgesamt steigt aber die ionische Leitfähigkeit stärker zunimmt. Zusätzlich zeigt sich eine Abnahme der Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit mit zunehmendem IL-Anteil.

Die Leitfähigkeit der Ionogele in Abhängigkeit der Temperatur ist beispielhaft für IG30C4MI_mI₃ (visualisiert durch ausgefüllte Quadrate) gegenüber der Matrix PMMA (visualisiert durch leere Quadrate) dargestellt (Abbildung 28). Als zweite Achse sind die verschiedenen Frequenzen in einer Farbskala aufgetragen. Die Leitfähigkeit des Ionogels und der Matrix sind bis etwa -70°C im untersuchten Frequenzbereich ähnlich. Sie ist bei hohen Frequenzen höher (10^{-8} S/m bei 10000 Hz) als bei niedrigeren (10^{-13} S/m bei 0,1 Hz) Frequenzen. Bei Temperaturen größer -70°C nimmt die Leitfähigkeit des Ionogels zu. Die Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ist eine charakteristische Eigenschaft von Halbleitern und deckt sich mit der Literatur.⁹⁴ Dies steht im Gegensatz zur elektrisch isolierenden Matrix PMMA, deren Leitfähigkeit über den untersuchten Temperaturbereich annähernd gleich bleibt. Ebenso bleibt die elektrische Leitfähigkeit der Matrix über den gesamten Temperaturbereich frequenzabhängig. Im Gegensatz dazu verschwindet die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit des Ionogels bei höheren Temperaturen nahezu vollständig. Bei 25°C beträgt der Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit über den Frequenzbereich nur noch zwei Größenordnungen. Im Temperaturmaximum der Messung hat sich die Frequenzabhängigkeit soweit verringert, dass sich die elektrische Leitfähigkeit innerhalb einer Größenordnung bewegt. Diese Frequenzabhängigkeit führt dazu, dass für hohe Frequenzen mit 1000 Hz die Leitfähigkeit schon bei -35°C im Bereich der Halbleiter ($> 10^{-8}$ S/m) liegt. Für niedrigere Frequenzen wie 1 Hz und 0,1 Hz wird diese Leitfähigkeit erst bei 5°C erreicht. Das bedeutet, dass ab 5°C das hier dargestellte Ionogel

IG30C4MIml3 über den gesamten untersuchten Frequenzbereich ein elektrischer Halbleiter ist.

Die Betrachtungen zur Konstanz der Leitfähigkeit über die Messzeit werden in Abbildung 29 A exemplarisch bei 0,1 Hz für die Ionogele IG20C4MIml3 und IG30C4MIml3 sowie die Matrix PMMA dargestellt. Hierbei unterliegen die BDS-Untersuchungen einem Temperaturprogramm (Abbildung 29 B). Da die Untersuchungen bei 25°C starten und enden sowie während der Messung diese Temperatur erreichen, eignet sich dieses Wertepaar (0,1 Hz und 25°C) gut für einen Vergleich der Leitfähigkeitsentwicklung über die Zeit (Tabelle 7). Diese Werte sind in Abbildung 31 visualisiert. Wie auch die Matrix PMMA weist das Ionogel IG20C4MIml3 über den gesamten Zyklus eine nahezu gleichbleibende elektrische Leitfähigkeit auf. Das Ionogel mit hohem IL-Anteil (IG30C4MIml3) zeigt nach neun Stunden eine Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit um eine Größenordnung. Dies kann auf eine Reaktion mit der zur Kontaktierung verwendeten, pulverförmigen Elektrode zurückzuführen sein. Es zeigt sich, dass die elektrische Leitfähigkeit der Ionogele über einige Stunden hinweg stabil bleibt. Bei längeren Einsätzen kann eine leichte Abschwächung der Leitfähigkeit bei höheren IL-Konzentrationen auftreten. Das Ionogel IG20C4MIml3 hingegen scheint für einen länger dauernden Einsatz mit mehreren Zyklen geeignet.

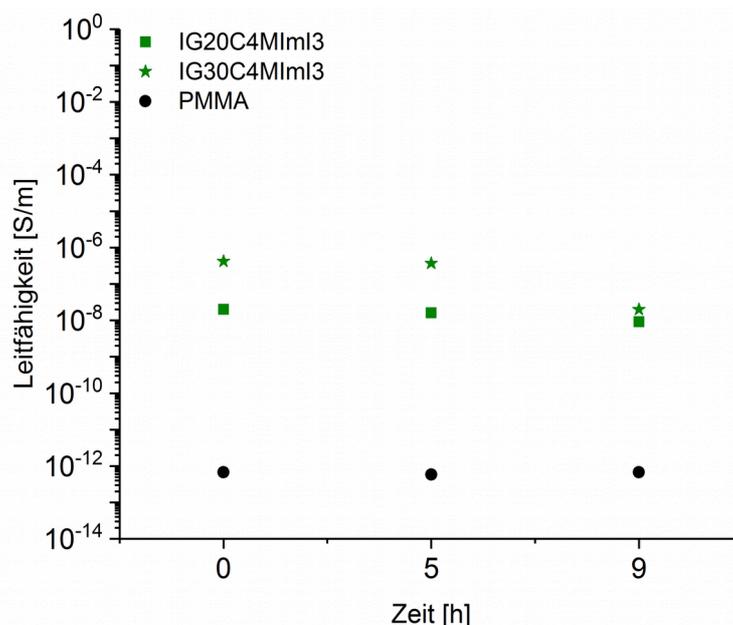


Abbildung 31: Elektrischen Leitfähigkeit von IG20C4MIml3, IG30C4MIml3 sowie PMMA zu Beginn (0 h), während (5 h) und am Ende des neunstündigen Messzyklus, Frequenz 0,1 Hz und Temperatur jeweils 25°C

4.3 Antimikrobiell aktive Ionogelvliese

Ionogele können für weitere Anwendungsfelder neben den bereits gezeigten Bereichen der Elektronik und Informations- und Kommunikationstechnologie attraktiv sein. Entscheidend für eine mögliche Anwendung sind die Eigenschaften, der im Gel immobilisierten ionischen Flüssigkeit. Das vorliegende Kapitel befasst sich mit der Herstellung antimikrobiell aktiver Ionogele, die beispielsweise im Bereich der sterilen Filtration zum Einsatz kommen können. Grundlage hierfür ist die ionische Flüssigkeit $C_4MIm_2CuCl_4$, aus der zusammen mit dem Modellpolymer PMMA das Ionogel erzeugt wird. Im Gegensatz zu den bereits vorgestellten elektrisch halbleitenden Ionogelfolien, die durch einen diskontinuierlichen Gießprozess hergestellt werden, erfolgt die Präparation dieser Ionogele mit der Technik des Elektrosplennens. Es entstehen gleichmäßige Ionogelvliese. Beschrieben und charakterisiert werden außerdem weitere ionische Flüssigkeiten, die antimikrobielle Komponenten vereinen.

4.3.1 Charakterisierung der ionischen Flüssigkeiten

Im vorliegenden Kapitel werden die zur Erzeugung antimikrobiell aktiver Ionogelvliese verwendeten Halogenidometallat-ILs charakterisiert. Diese werden durch Komplexierung der Imidazoliumchlorid basierenden Vorläufer-IL mit Kupfer(II)-chlorid erzeugt.¹⁹² In den resultierenden Halogenidometallat-ILs werden die Wirkmechanismen der beteiligten Ionen, die in 3.5.1 *Antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten* beschrieben sind, kombiniert. Die Variation der Alkylseitenkette macht eine große Anzahl an Vorläufer- und Halogenidometallat-ILs zugänglich und ermöglicht die antimikrobielle Aktivität gezielt auf verschiedene Erregertypen abzustimmen.¹³⁶ Es wird die Länge der linearen Seitenkette des Imidazoliumkations

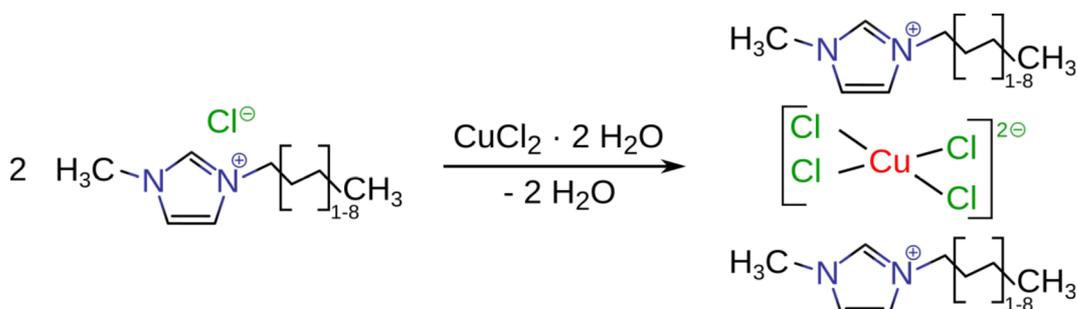


Abbildung 32: Reaktionsgleichung zur Bildung der $C_xMIm_2CuCl_4$ -ILs aus zwei Äquivalenten C_xMImCl -IL sowie Kupfer(II)chloriddihydrat

systematisch im Bereich von 2 bis 18 Kohlenstoffatomen geradzahlig variiert (C_xMImCl ; Tabelle 4 und Abbildung 32 links). Aus den so erhaltenen 3-Alkyl-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid-ILs werden Bis-(1-alkyl-3-methyl-1H-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)-ILs analog der IL $C_4MIm_2CuCl_4$ durch Komplexierung hergestellt ($C_xMIm_2CuCl_4$; Tabelle 4 und Abbildung 32 rechts). Zur Charakterisierung der synthetisierten Substanzen werden Untersuchungen mittels NMR-Spektroskopie (Kernspinresonanzspektroskopie, von engl.: nuclear magnetic resonance), Infrarot-Spektroskopie und Massen-spektrometrie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind im Experimentalteil (Kapitel 9.2.4 und 9.2.5) bei den jeweiligen ionischen Flüssigkeiten aufgeführt. Aufgrund der verbreiterten Signale in den 1H -NMR-Spektren der $C_xMIm_2CuCl_4$ -ILs wird die korrekte Zuordnung zu den jeweiligen Atomkernen basierend auf den entsprechenden 3-Alkyl-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid-ILs vorgenommen. Dies geschieht analog zu früheren Arbeiten an $C_4MIm_2CuCl_4$ /PMMA-Ionogelen.^{24,26}

Im IR-Spektrum der untersuchten ionischen Flüssigkeiten, repräsentativ gezeigt an C_4MImCl und $C_4MIm_2CuCl_4$ in Abbildung 33, lassen sich Banden bei $3140 - 3099\text{ cm}^{-1}$, 2959 cm^{-1} , 2953 cm^{-1} , sowie im Fingerprint-Bereich bei 1568 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} , 849 cm^{-1} , 756 cm^{-1} , 652 cm^{-1} und 623 cm^{-1} identifizieren.

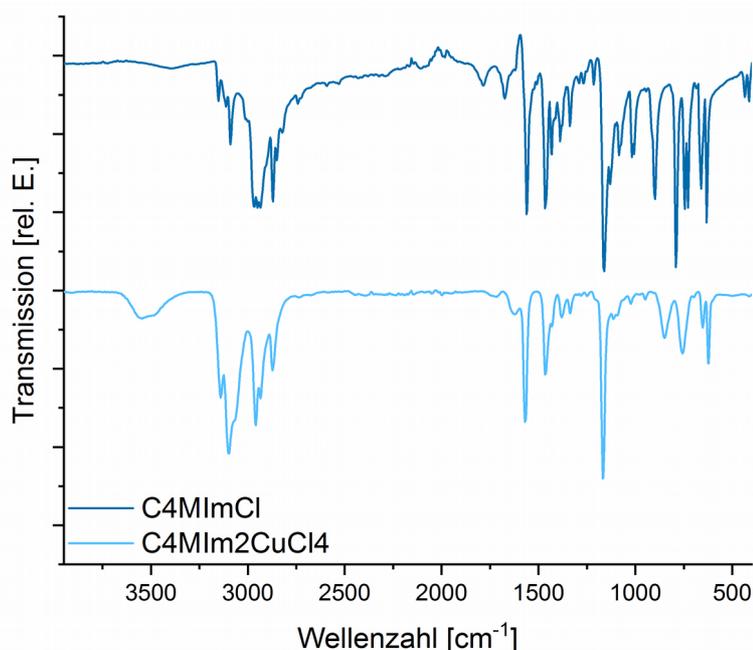


Abbildung 33: ATR-IR der ILs C_4MImCl sowie $C_4MIm_2CuCl_4$

Die thermische Analyse der Vorläufer- und Halogenidometallat-ILs erfolgt mittels TGA sowie DSC. Die TGA erlaubt Aussagen über das stabile thermische Fenster, in dem

die Substanzen genutzt werden können. Die untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind bis zu einer Maximaltemperatur von 190°C gegenüber synthetischer Luft als Atmosphäre stabil (CxMImCl-ILs Abbildung 51 Anhang Seite 150 sowie CxMIm2CuCl4-ILs Abbildung 52 Anhang Seite 151). Dies ist exemplarisch an der IL C4MImCl (schwarz) sowie der entsprechenden Halogenidometallat-IL C4MIm2CuCl4 (rot) in Abbildung 34 gezeigt. C4MImCl weist eine Stufe von 190°C (Masse 94,4%) zu 306°C (-1,3%) auf. Die IL C4MIm2CuCl4 weist zwei Stufen von 190°C (Masse 97,9%) zu 405,6°C (38,6%) zu 630,1°C (13,7%).

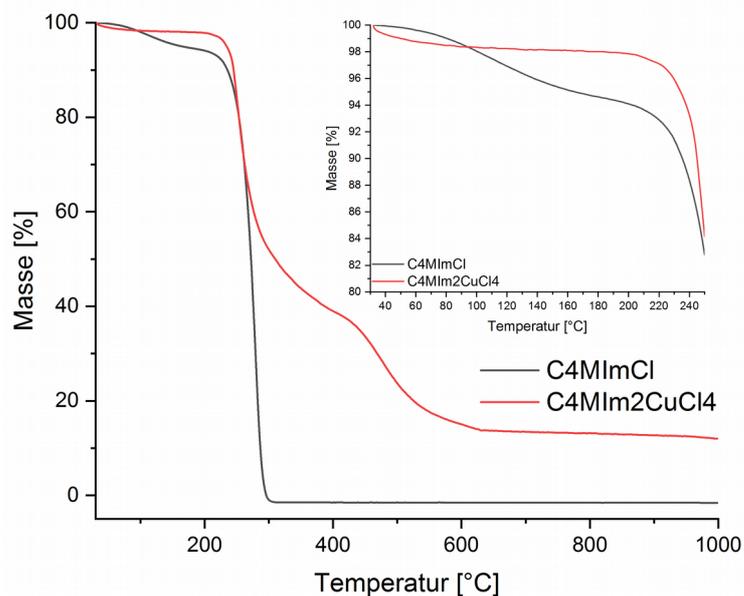


Abbildung 34: Thermogravimetrische Untersuchung der ILs C4MImCl und C4MIm2CuCl4 unter synthetischer Luft

Die thermische Analyse mittels DSC zeigt den Verlauf der Schmelztemperatur mit zunehmender Seitenkettenlänge sowohl der Vorläufer-ILs als auch von den Halogenidometallat-ILs. Eine Übersicht ist in Abbildung 35 dargestellt.

Es zeigt sich eine Zunahme der Schmelztemperatur mit steigender Seitenkettenlänge.

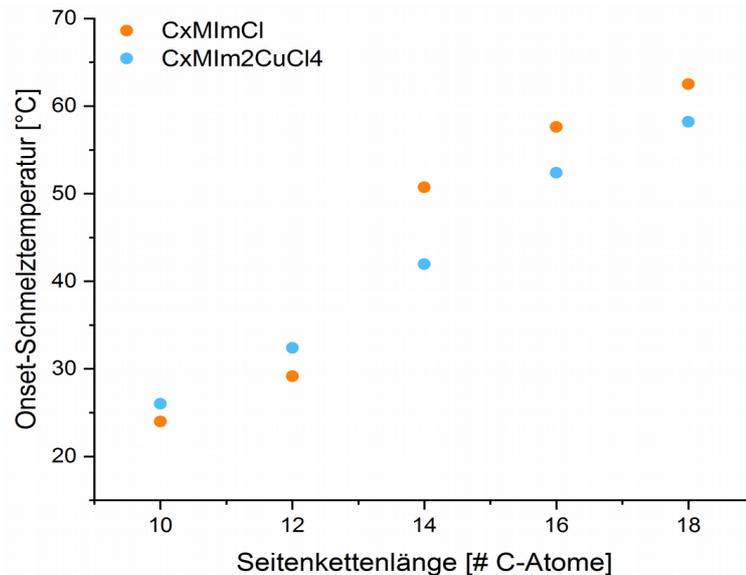


Abbildung 35: DSC-Untersuchung zur Bestimmung der Schmelztemperatur der CxMImCl (orange) und CxMIm2CuCl4 (türkis) in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge

In den DSC-Analysen zeigt sich ebenfalls, dass die Substanzen C12MImCl sowie C14 bis C18 der Cx-MIm2CuCl4-ILs einen zweiten, kleineren Peak oberhalb des Schmelzpeaks aufweisen. Diese Peaks bilden sich nach mehreren Heiz- und Kühlzyklen deutlicher heraus. In Abbildung 36 ist dies exemplarisch für die Substanz C12MImCl dargestellt. Im dritten Heizlauf (braun, dicke Linie) ist ein uniformer Schmelzpeak bei 29,15°C zu erkennen. Zudem tritt ein zweiter, ebenfalls endothermer Peak bei 115,55°C auf.

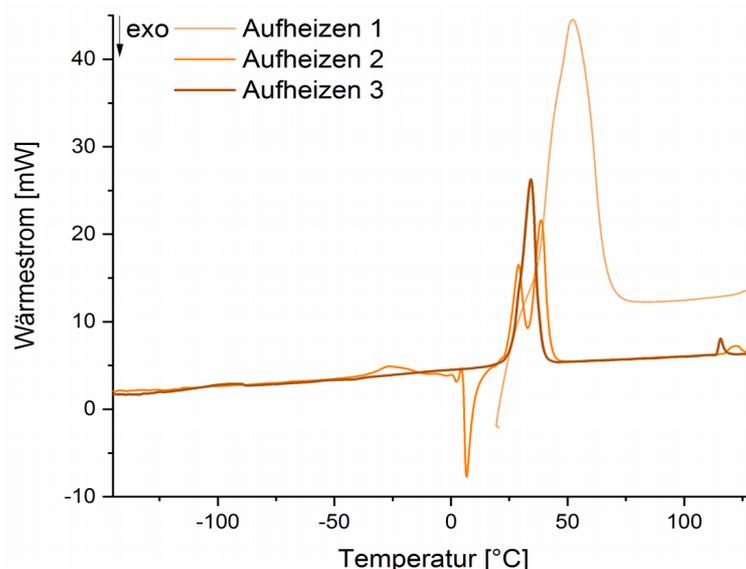


Abbildung 36: Repräsentatives DSC-Thermogramm der drei Heizläufe (Einwaage 14,835 mg, -150°C bis 130°C bei 1 K/min, N₂-Atmosphäre) von C12MImCl mit einer Onset-Schmelztemperatur von 29,15°C und einer zweiten Onset-Phasenumwandlungstemperatur bei 115,55°C

Eine zusammenfassende grafische Darstellung der Temperaturen der jeweils zweiten Peaks ist in Abbildung 37 visualisiert. Bei den untersuchten ILs treten diese Peaks bei der Vorläufer-IL C12MImCl sowie bei den drei Halogenidometallat-ILs C14MIm2CuCl4, C16MIm2CuCl4 und C18MIm2CuCl4 auf.

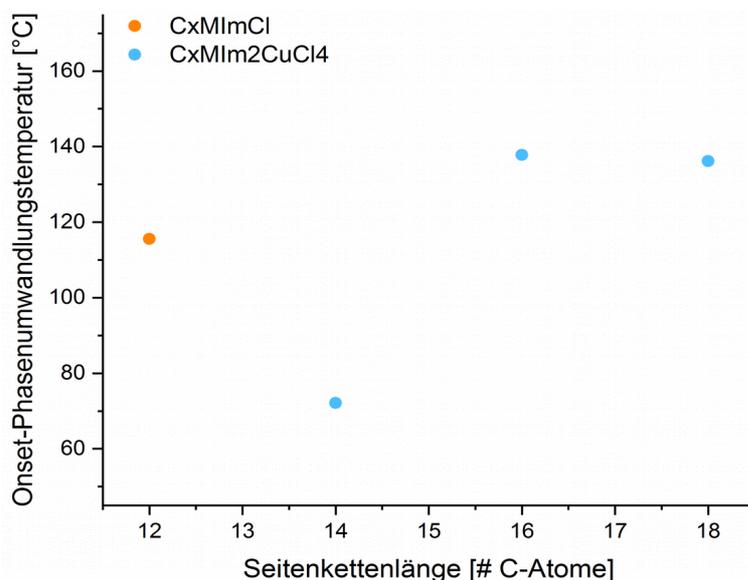


Abbildung 37: zweite Phasenübergänge in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge der ILs aus den DSC-Untersuchungen, CxMImCl (orange) und CxMIm2CuCl4 (hellblau)

4.3.2 Charakterisierung der elektrogesponnenen Ionogelvliese

Das vorliegende Kapitel befasst sich mit der Erzeugung von Ionogelvliesen mittels der Technik des Elektrospinnens. Gezeigt wird dies exemplarisch an der ionischen Flüssigkeit C4MIm2CuCl4 (Abbildung 38) und dem Modellpolymer PMMA, die zusammen das Ionogel IG10C4MIm2CuCl4 bilden. Für das Elektrospinnen werden die beiden ionogelbildenden Komponenten in trockenem Aceton gelöst.

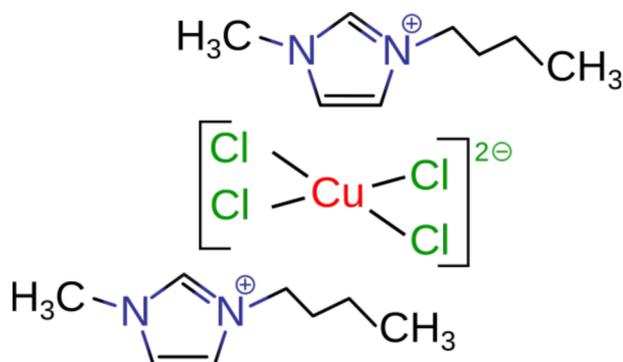


Abbildung 38: Strukturformel der für die Ionogelvliese verwendeten IL C4MIm2CuCl4

Während des Elektrospinnens wird aus dieser homogenen Lösung ein weißlicher bis hellgelber Belag auf dem Kollektor abgeschieden. Um den Parameterbereich für die Operabilität des Elektrospinnenverfahrens einzugrenzen, werden die beiden für den Elektrospinnprozess wichtigen Parameter Konzentration der Spinnlösung und die Beschleunigungsspannung variiert. Eine Übersicht elektronenmikroskopischer Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM, von engl.: scanning electron microscopy) der erhaltenen Faservliese ist in Abbildung 39 dargestellt.

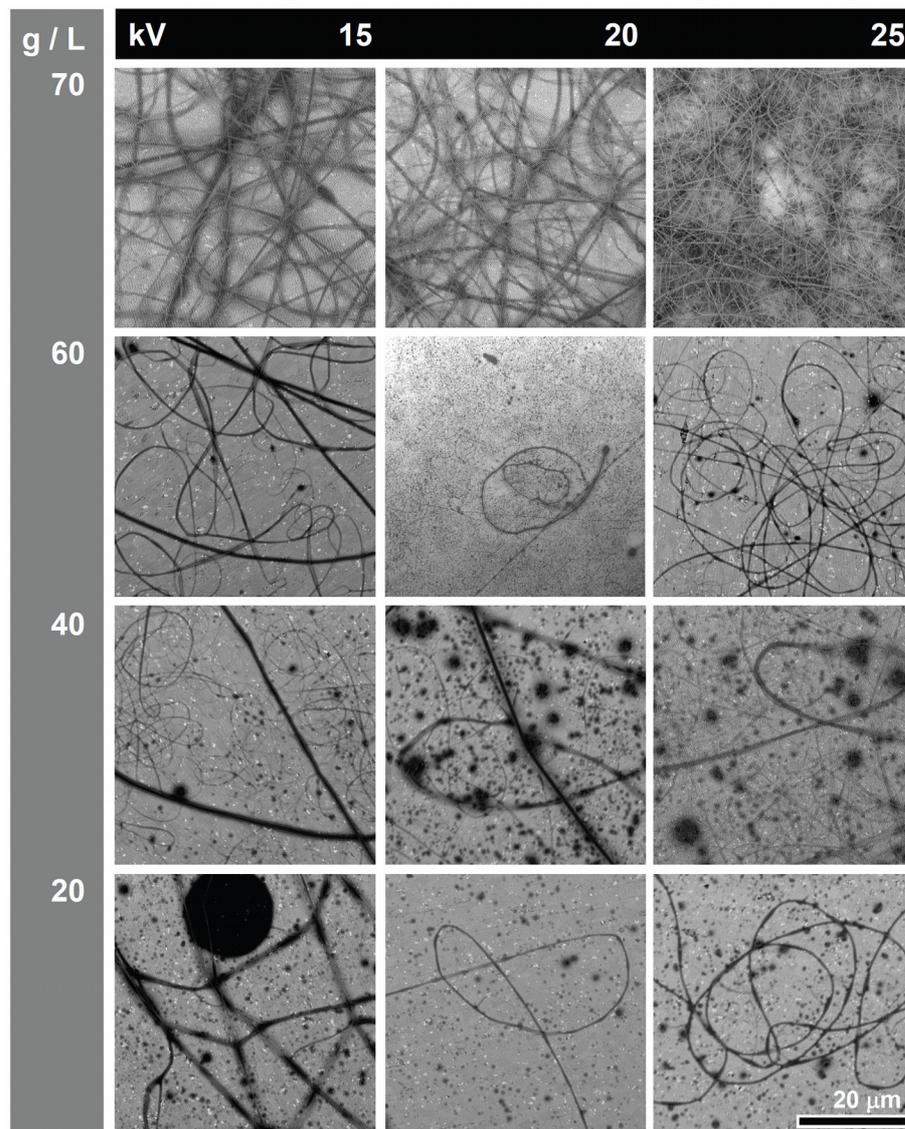


Abbildung 39: SEM-Aufnahmen zur Übersicht der elektrogesponnenen Vliese in Abhängigkeit der Ionogelkonzentration der Spinnlösung [g/L] und angelegter Beschleunigungsspannung [kV]

Unterhalb der gewählten Konzentration (60 g/L) bzw. Beschleunigungsspannung (20 kV) kommt aufgrund von Tröpfchenbildung kein stabiler Ionogelfaden zustande. Die maximale Beschleunigungsspannung ist aufgrund des Hochspannungsversor-

gungsgerätes auf 25 kV limitiert. Die Komponenten des Ionogels IG10C4MIm2CuCl₄ bilden in trockenem Aceton bis zu einem Gesamtverhältnis von 70 g/L Ionogel im Lösungsmittel eine homogene Phase. Obwohl in allen dargestellten Kombinationen ein stabiler Ionogelfaden entsteht und die Faservliese makroskopisch homogen erscheinen, gibt es Unterschiede im Mikro- und Nanometerbereich.

Bei niedrigen Ionogelkonzentrationen bis zu 40 g/L entstehen nur Faservliese, welche von isolierten Ionogeltropfen begleitet werden. Weiterhin weisen diese Fasern uneinheitliche Durchmesser im Bereich von 100 nm bis 200 nm und vereinzelt noch höhere Faserdicken von bis zu 500 nm auf. Bei sehr niedrigen Konzentrationen treten gehäuft Verzweigungen der Ionogelfasern auf. Hohe Ionogelkonzentrationen von 60 g/L bis 70 g/L führen zu stabilen Fasern, die ab einer Konzentration von 70 g/L besonders gleichförmig sind (Abbildung 39). Sie weisen Faserdicken im Bereich von 250 nm und 550 nm (Abbildung 53 Anhang Seite 151) auf.

Eine gleichmäßigere Verteilung der Faserdicke sowie eine Reduzierung der Verzweigungspunkte in den Fasern wird durch höhere Beschleunigungsspannungen erreicht. Dieses Ergebnis ist aufgrund der Empfindlichkeit des PMMA für den Elektronenstrahl im Rasterelektronenmikroskop schwer quantifizierbar. Die Zugabe der ionischen Flüssigkeit zum PMMA führt zu einheitlicheren Fasern mit einer schmalen Verteilung des Faserdurchmessers (Abbildung 40 A und B). Gleichzeitig werden perlenschnurartige Verdickungen (Abbildung 40 C und D), wie sie häufig bei elektrogesponnenen Polymerfasern auftreten können, vermieden. Durch eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung werden die Vliesfasern gleichmäßiger (Abbildung 40 B und D) und die Anzahl der perlenschnurartigen Verdickungen geht beim PMMA zurück (Abbildung 40 D).

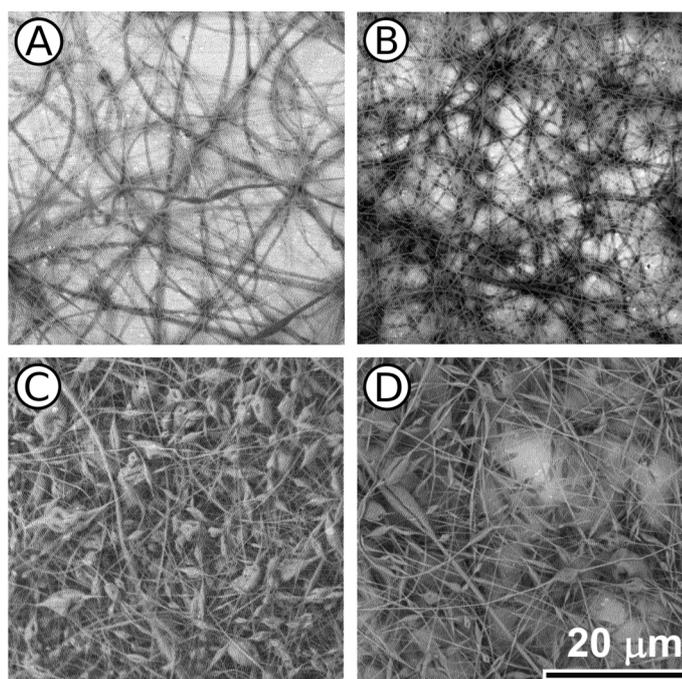


Abbildung 40: SEM-Aufnahmen von elektrogesponnenem 70 g/L IG10C4MIm2CuCl4 (A, B) und 70 g/L PMMA (C, D) bei 20 kV (A, C) sowie 25 kV (B, D) Beschleunigungsspannung

Die gemittelten Faserdicken der in Abbildung 40 exemplarisch gezeigten Faservliese sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

Tabelle 8: Mittlere Faserdicke der elektrogesponnenen Faservliese aus IG10C4MIm2CuCl4 und PMMA bei je 20 kV und 25 kV Beschleunigungsspannung unter Angabe der jeweiligen Stichprobengröße (Abbildung 40)

Faservlies	Beschleunigungsspannung [kV]	Faserdicke [nm]	Stichprobengröße
IG10C4MIm2CuCl4	20	586 ± 141	58
IG10C4MIm2CuCl4	25	421 ± 126	98
PMMA	20	420 ± 133	70
PMMA	25	349 ± 78	94

Die grafische Darstellung der statistischen Auswertung der Faserdickenverteilung ist zum einen in Histogrammen (Abbildung 42 Anhang Seite 81), sowie in einem Kastendiagramm (Abbildung 41) gezeigt. Der Interquartilsabstand (IQA, 25%~75%) ist als Kasten in der Grafik dargestellt.¹⁹³ Die Ausdehnung des gesamten Datenbereiches ist durch die Antennen repräsentiert. Zusätzlich sind der Median und das arithmetische Mittel der jeweiligen Faserdickenverteilung gezeigt.

Wie schon durch die SEM-Aufnahmen der Faservliese (Abbildung 40 A und B) ersichtlich, führt die Zugabe der ionischen Flüssigkeit zum PMMA zu einer schmaleren Verteilung des Faserdurchmessers. Dies ist auch in der statistischen Verteilung der

Faserdurchmesser (Abbildung 41) sichtbar. Im Vergleich von PMMA und IG10C4-MIm2CuCl4 zeigt sich bei gleicher Beschleunigungsspannung ein schmalerer Datenbereich der auftretenden Faserdicken, symbolisiert durch den Min-Max-Bereich der Antennen.

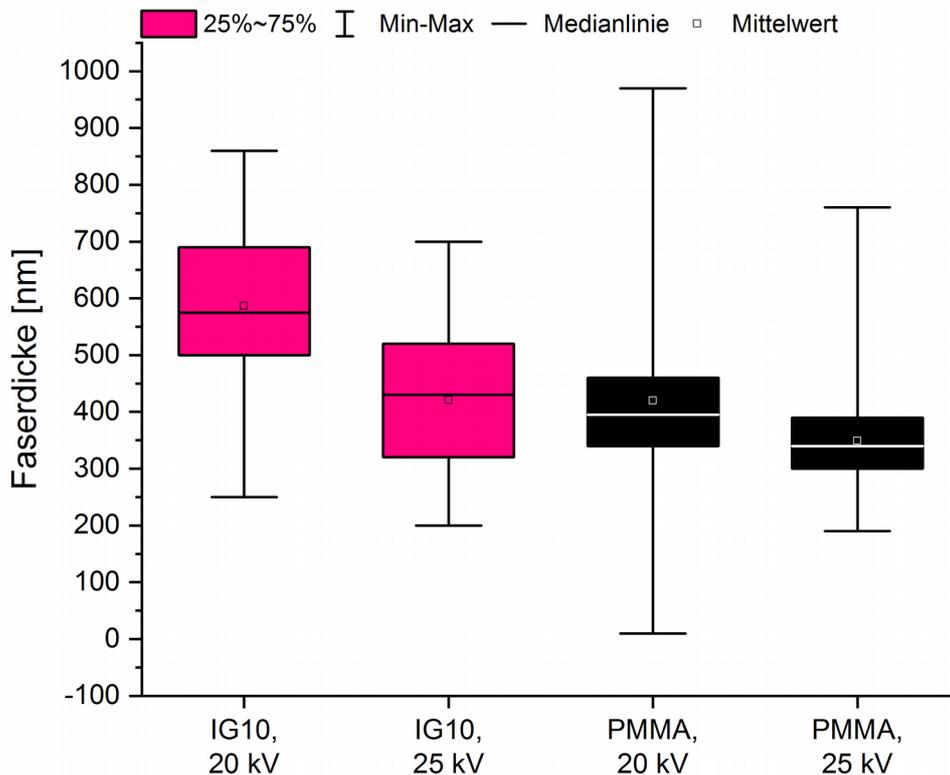


Abbildung 41: Kastendiagramm der Vliesfaserdickenverteilung der Faservliese des Ionogels (pink) und PMMA-Matrix (schwarz) aus Abbildung 40; der Interquartilsabstand (25%~75%) wird durch den Kasten dargestellt, die Antennen zeigen die Ausdehnung des gesamten Datenbereiches (Min-Max)

Ebenso zeigt sich anhand der statistischen Auswertung der Einfluss der Beschleunigungsspannung. Durch eine Erhöhung der Spannung von 20 kV auf 25 kV wird jeweils beim Ionogelvlies und PMMA-Vlies der Datenbereich der auftretenden Faserdicken schmaler. Der IQA des IG-Faservlieses bleibt bei Erhöhung der Beschleunigungsspannung in einem ähnlichen Bereich. Die Steigerung der Beschleunigungsspannung führt beim PMMA-Faservlies zu einheitlicheren Faserdicken, sichtbar durch die Verringerung des IQA. Ebenso zeigt sich durch die Erhöhung der Beschleunigungsspannung eine Verringerung des Faserdurchmessers der Vliese, verdeutlicht durch rechtsschiefere Histogramme (Abbildung 54 Anhang Seite 152).¹⁹³ Dies zeigt sich ebenso im Kastendiagramm durch die Position des IQA als auch des Medians innerhalb des Datenbereiches (Abbildung 41) durch ein Auftreten

bei niedrigeren Werten der Faserdicke. Bei allen vier exemplarisch vorgestellten Vliesen liegen das arithmetische Mittel und der Median jeweils in einem ähnlichen Bereich.

Metallbasierte ILs weisen, wie in Kapitel 3.5.2 *Halogenidometallat basierende ionische Flüssigkeiten* beschrieben, zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten auf. So haben ILs auf Kupferionenbasis eine antimikrobielle Wirkung, während z.B. nickelbasierende ILs für die Wasserstoffproduktion aus Natriumborhydridlösungen eingesetzt werden können.^{42,80,194} Bei all diesen Anwendungen auf Oberflächen ist die Benetzungsfähigkeit von Stoffen im Allgemeinen und im Speziellen der Ionogelvliese von Bedeutung. Auf hydrophoben Oberflächen haften Mikroben schlechter und können nur langsam einen Biofilm aufbauen.¹⁹⁵ Deshalb sind hohe Kontaktwinkel für antimikrobielle Oberflächenbeschichtungen erwünscht. Die Benetzungsfähigkeit wird anhand von Tropfen aus ent-ionisiertem Wasser auf den erzeugten Ionogelen mittels Kontaktwinkelanalyse bestimmt. Die Untersuchungen werden an Faservliesen bestehend aus dem Ionogel IG10C4MIm2CuCl4 und dem Matrixmaterial PMMA als Referenz durchgeführt. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgt mit Hilfe eines Kontaktwinkelmessgerätes. Exemplarisch ist dieser Befund in Abbildung 42 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Kontaktwinkel von Wasser auf elektrogesponnenem PMMA-Vlies (Abbildung 42 A) einen Winkel von $128^\circ \pm 0,05^\circ$ einnimmt. Auf dem lo-

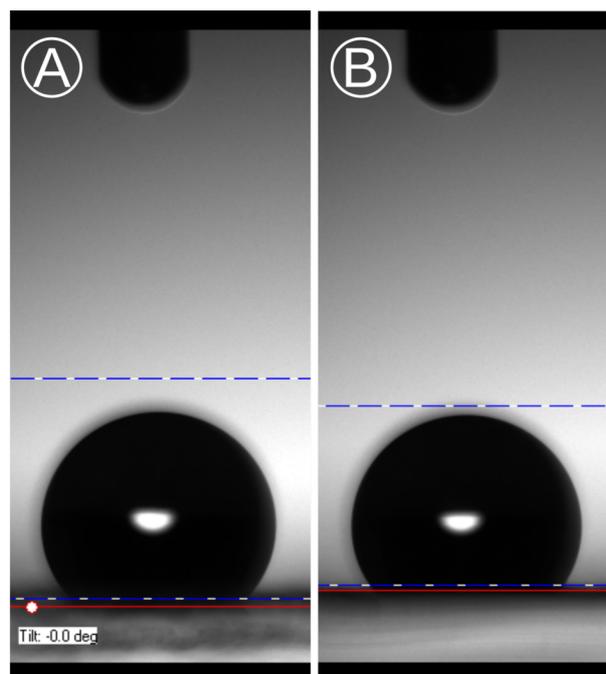


Abbildung 42: Kontaktwinkelaufnahme von Wassertropfen auf elektrogesponnenem (A) PMMA-Vlies und (B) IG10C4MIm2CuCl4-Vlies

nogelvlies beträgt der Kontaktwinkel des Wassers dahingegen $132^\circ \pm 0,15^\circ$ (Abbildung 42 B).

Um die atomare Wechselwirkung an der Oberfläche näher zu beleuchten, werden Untersuchungen mittels abgeschwächter Totalreflexionsinfrarotspektroskopie (ATR-IR-Spektroskopie, von engl.: attenuated total reflexion infrared spectroscopy) an den Faservliesen durchgeführt. Abbildung 43 zeigt ATR-IR-Spektren der Ionogelbestandteile PMMA und C4MIm2CuCl₄ sowie des verwendeten Ionogels IG10C4MIm2-CuCl₄.

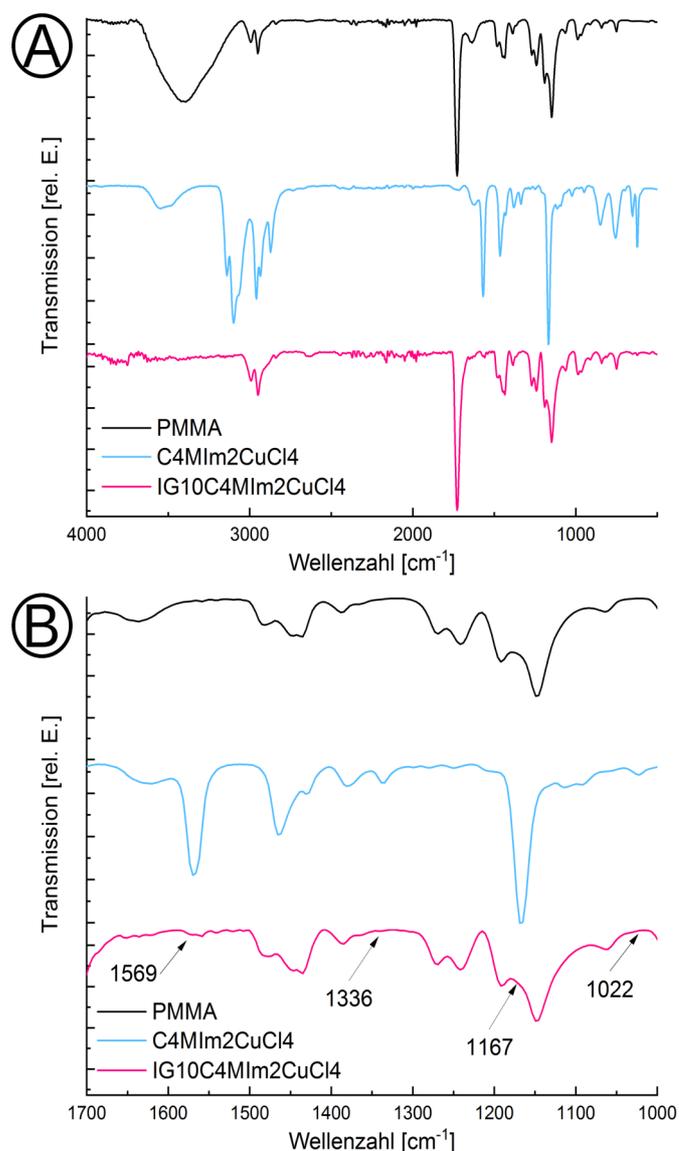


Abbildung 43: ATR-IR Spektren des elektrogesponnenen (A) PMMA-Vlieses, der IL C4MIm2CuCl₄ und des entsprechenden Ionogels mit 10 wt % IL (IG10C4MIm2CuCl₄), (B) Vergrößerung des Spektrums im Bereich von 1000 - 1700 cm⁻¹ mit markierten Positionen der Peaks und schwachen Banden, Elektrospinnparameter jeweils 70 g/L und 20 kV

Die ATR-IR-Spektren aller drei untersuchten Materialien zeigen zahlreiche IR-Banden. Im IR-Spektrum der untersuchten ionischen Flüssigkeit C4MIm₂CuCl₄ lassen sich Banden bei 3140 bis 3099 cm⁻¹, 2959 cm⁻¹, 2953 cm⁻¹, sowie im Fingerprint-Bereich (Abbildung 43 B) bei 1568 cm⁻¹, 1167 cm⁻¹, 849 cm⁻¹, 756 cm⁻¹, 652 cm⁻¹ und 623 cm⁻¹ identifizieren.¹⁹⁶ Die Banden im ATR-IR-Spektrum des Referenzmaterials PMMA liegen bei 1148 cm⁻¹, 1191 cm⁻¹, 1728 cm⁻¹, 2950 cm⁻¹ und 2994 cm⁻¹. In den IR-Spektren der elektrogenesponnenen Ionogele können Banden beider Gelkomponenten detektiert werden.

4.3.3 Diskussion

Ionische Flüssigkeiten

Die zur Demonstration der Realisierbarkeit von antimikrobiell aktiven Ionogelvliesen eingesetzte ionische Flüssigkeit wird durch Komplexierung der chloridhaltigen Vorläufer-IL mit Kupfer(II)-chlorid erzeugt. Der so synthetisierte Komplex besteht aus zwei IL-Kationen, die das Anion CuCl₄²⁻ umschließen und die Halogenidometallat-IL bilden.¹⁹² Dabei weisen die IL-Kationen eine tensidartige Struktur auf. Sie sind aus einem polaren Kopfteil, dem Methylimidazolium und einem unpolaren, aliphatischen Schwanzteil, der *n*-Alkylkette aufgebaut. Aufgrund dieser Struktur weisen die untersuchten ILs Eigenschaften von Tensiden auf.¹⁹⁷ Eine dieser Eigenschaften ist die Oberflächenaktivität, die Tensiden ermöglicht, sich an Grenzflächen anzulagern und dort als Lösungsvermittler zu agieren.¹⁹⁸ Aufgrund lipophiler Wechselwirkungen können sie sich in den Zellwänden einlagern, wodurch diese kollabieren und die Zelle zerstört wird.¹⁹⁹ Hierin ist die antimikrobielle Wirkung der hier vorgestellten IL-Kationen begründet. Zusätzlich weist die Halogenidometallat-IL ein metallbasiertes Anion auf, welches toxisch gegenüber Mikroben wirkt (Vergleich Kapitel 3.5.1 *Antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten*).

Die Charakterisierung der antimikrobiell wirksamen ionischen Flüssigkeiten erfolgt unter anderem mittels IR-Spektroskopie, TGA sowie DSC. Die ATR-IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten C4MImCl und C4MIm₂CuCl₄ (Abbildung 33) zeigen, in guter Übereinstimmung zu bisher publizierten Datensätzen, Schwingungen aromatischer Bindungen bei 3140 - 3099 cm⁻¹.^{200,201} Die starken Banden bei 2959 und 2953 cm⁻¹ können aliphatischen C-H-Streckschwingungen zugeordnet werden, während sich die starken Banden bei 1569 und 1167 cm⁻¹ auf Ringstreckschwingungen des Imida-

zolioms zurückführen lassen.¹⁹⁶ Die weniger intensiven Banden bei 849 und 756 cm^{-1} stammen von C-H-Biegeschwingungen in der Ebene.¹⁹⁶ Die Banden bei 652 und 623 cm^{-1} resultieren aus asymmetrischen Biegeschwingungen des Rings.¹⁹⁶

Die thermische Analyse mittels TGA weist auf eine thermische Stabilität der ILs bis zu 190°C unter atmosphärischen Bedingungen hin. Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die CxMImCl-ILs in einer Stufe bis 300°C vollständig. Im Gegensatz dazu erfolgt die nahezu vollständige Zersetzung der CxMIm₂CuCl₄-ILs in zwei Stufen bei 400°C und 650°C. Wahrscheinlich zersetzt sich zunächst das organische Kation in der ersten Stufe analog zu den CxMImCl-ILs, bevor das CuCl₄-Anion bei Temperaturen größer 400°C thermisch zerfällt. Die verbleibende Restmasse könnte auf Kupferoxidspezies zurückzuführen sein.

Die weiterführenden thermischen Untersuchungen mittels DSC zielen auf die Bestimmung der Schmelzpunkte ab. Erwartungsgemäß steigt mit zunehmender Seitenkettenlänge beziehungsweise zunehmender Molekülmasse der Schmelzpunkt der jeweiligen IL. Die Schmelzpunkte der Chlorid-ILs und Tetrachloridocuprat-ILs liegen, bei gleicher Kationseitenkettenlänge, in einem ähnlichen Temperaturbereich (Abbildung 35). Da die Schmelzpunkte aller untersuchten ILs unterhalb von 100°C liegen, fallen sie in den typischen Definitionsbereich von ionischen Flüssigkeiten.

Ein weiteres Ergebnis der DSC-Untersuchungen ist das Auftreten eines zweiten, kleineren Peaks oberhalb des Schmelzpeaks (Vgl. Abbildung 36). Dieser zweite Peak bei erhöhter Temperatur zeigt einen zweiten Phasenübergang an. Der durch Schmelzpeak und Phasenumwandlungspeak begrenzte Temperaturbereich wird als flüssigkristalline Phase bezeichnet und deutet auf eine thermotrope flüssigkristalline Phase hin. Eine Übersicht der auftretenden zweiten Phasenumwandlungen dieser flüssigkristallinen ILs ist in Abbildung 37 dargestellt. Diese mittels DSC detektierten flüssigkristallinen Phasen lassen sich nicht durch polarisationsmikroskopische Untersuchungen bestätigen.

Die Bildung einer Mesophase beruht auf Interaktionen nichtisometrischer Moleküle durch Dipol-Dipol-, Van-der-Waals- und anderen Wechselwirkungen. Durch geeignete *n*-Alkylsubstituenten und Anionen können die flüssigkristallinen Eigenschaften in den ILs generiert werden.²⁰² In den ILLCs sind dadurch die hohe ionische Leitfähig-

keit der ILs und die supramolekulare Nahordnung der Flüssigkristalle vereint.²⁰³ Inzwischen sind auch Halogenidometallat basierende ILLCs beschrieben. Sie bestehen aus Kationen mit relativ langer, linearer Alkylseitenkette und Halogenidometallatanionen.^{61,204}

Ionogelvliese

Die vorgestellten antimikrobiell aktiven ionischen Flüssigkeiten werden als Additiv für die Herstellung von Ionogelvliesen aus PMMA eingesetzt. Die resultierenden Ionogele weisen einen IL-Massenanteil von bis zu 10 wt% auf. Die Faservliese werden mit dem Elektrospleinprozess erzeugt. Dessen wichtigste Parameter werden systematisch untersucht. Es zeigt sich, dass es möglich ist, aus einer Lösung gelbildender Komponenten Faservliese zu splein (Abbildung 39). Die Vliese bestehen aus Nanofasern, die aufgrund ihrer Geometrie eine hohen inneren Oberfläche besitzen.²⁰⁵

Der potentielle Einsatz der Ionogelvliese im Bereich der sterilen Filtration erfordert homogene Vliesfasern. Eine solche Faser soll keine Verzweigungen oder Verdickungen aufweisen. Außerdem sollen die Fasern innerhalb des Vlieses keine Vorzugsrichtung haben und gleichmäßig verteilt sein, sodass stabile Vliese ohne Löcher oder ähnliche Defekte hergestellt werden können. Zudem führt die Vermeidung von Verdickungen zu einer effizienteren Nutzung der Spinnlösung, wodurch bei gleichem Materialeinsatz längere Ionogelfasern und damit eine größere Oberfläche des Ionogelvlieses erzeugt werden.

Mit Hilfe der Technik des Elektrospleinens gelingt es aus dem stabilen Ionogelfaden makroskopisch homogene Faservliese zu erzeugen, die jedoch, je nach Spinnparameter, im Mikro- und Nanometerbereich von diesem Erscheinungsbild abweichen können. Zum Beispiel treten an den elektrospleinnten Fasern bei verschiedenen Spinnparametern perlenartige Verdickungen auf. Grundlage dieser Verdickungen sind Instabilitäten des Strahls der Polymerlösung im elektrischen Feld des Elektrospleinprozesses.²⁰⁶ Um die Ursachen für die entstehenden Verdickungen zu ermitteln, kann das Verhalten niedermolekularer Flüssigkeiten im Elektrospleinprozess, wie beispielsweise eingesetzte Lösungsmittel, betrachtet werden. Dabei bildet ein elektrisch beschleunigter Strahl einer niedermolekularen Flüssigkeit Tröpfchen.²⁰⁷ Dies wird als Elektrosplein bezeichnet.²⁰⁷ Ursächlich hierfür ist die Oberflächenspannung, die zu einem kapillaren Abriss des Flüssigkeitsstrahls führt.²⁰⁸ Der Einsatz von Lösungen

hochmolekularer Polymere im Elektro spray verändert den Prozess des kapillaren Ab risses. Der Flüssigkeitsstrahl zerfällt nicht in separierte Tropfen, sondern wird durch eine Polymerfaser stabilisiert, so dass eine perlenschnurartige Struktur ent steht.²⁰⁶ Die verknäulten Makromoleküle der Polymerlösung werden durch die Be schleunigung des Flüssigkeitsstrahls in ein orientierteres Netzwerk überführt, wel ches die Faser nach Verdampfen des Lösungsmittels bildet. Die Verminderung des Flüssigkeitsstrahlradius, welche durch die Oberflächenspannung hervorgerufen wird, verursacht die Bildung von Verdickungen aus der verbleibenden Polymerlösung. Da bei wirkt die steigende Viskosität der Lösung der Oberflächenspannung entgegen und ermöglicht so die Bildung von Fasern mit perlenschnurartigen Verdickungen bis hin zu uniformen Fasern.^{209,210} Bei gleichen Spinnparametern zeigen die Ionogelfasern im Vergleich zu reinen PMMA-Fasern ein homogeneres Erscheinungsbild (Abbildung 40). Die Ionogelfasern sind uniformer und es treten keine Verdickungen auf. Dies deckt sich mit der Auswertung der Faserdickenverteilung (Abbildung 42 Anhang Seite 81). Der Interquartilsabstand sinkt durch IL-Zugabe bei gleichzeitiger Verringerung der Datenspannweite der auftretenden Faserdicken (Abbildung 41). Dies deckt sich mit Untersuchungen von Pickford und Mitarbeitern an einem Ionogelfaservlies aus Al-lylmethylimidazoliumchlorid und Polyvinylidenflourid und macht deutlich, dass die io nische Flüssigkeit den Spinnprozess beeinflusst.^{211,212} In dieser Arbeit ist es gelungen homogene Fasern ohne Verdickungen zu erzeugen. Insbesondere eine hohe Kon zentration der zu spinnenden Polymerlösung (70 g/L) sowie hohe Beschleunigungs spannungen (≥ 20 kV) führen zu uniformen Ionogelfasern und damit zu Ionogelvliesen mit hoher innerer Oberfläche.

Für eine Anwendung der Ionogelvliese in der sterilen Filtration kann, neben der Ge stalt der Fasern und Vliese, die antimikrobielle Aktivität die Filterleistung steigern. Da für wird eine, aufgrund ihrer Strukturbausteine antimikrobiell aktive, ionische Flüssig keit zur Erzeugung der Ionogele eingesetzt.¹³⁹

Der Transfer der ionischen Flüssigkeit in das IG kann mittels der ATR-IR-Spektrosko pie an den Faservliesen kontrolliert werden (Abbildung 43). In den erhaltenen Spek tren der Ionogele können die IR-Banden beider gelbildender Komponenten identi fiziert werden. Hierbei ist auffällig, dass die Spektren von PMMA und der ionischen Flüssigkeit im Gegensatz zum Spektrum des Ionogels rauscharm sind. Dies ist wahr-

scheinlich auf die geringe Substanzmenge des Ionogels und die zwischen den IG-Fasern befindliche Luft zurückzuführen.

Die ATR-IR-Spektren der ionischen Flüssigkeiten (Abbildung 33) zeigen zahlreiche charakteristische Banden, die sich auch im Ionogel (Abbildung 43) wiederfinden. Das ATR-IR-Spektrum des PMMA zeigt intensive Banden bei 1148 cm^{-1} und 1191 cm^{-1} , welche charakteristisch für C-O-Streckschwingungen sind.¹⁹⁶ Die entsprechende C=O-Streckschwingung ist bei 1728 cm^{-1} zu finden.¹⁹⁶ Die intensiven Banden bei 2950 cm^{-1} stammen von der C-H-Streckschwingung des Methylesters, wohingegen die Bande bei 2994 cm^{-1} der aliphatischen C-H-Streckschwingung zuzuordnen ist.¹⁹⁶ Die ATR-IR-Spektren der elektrogesponnenen IGs sind eine Überlagerung der Spektren der beiden Ausgangskomponenten. Dies deckt sich mit Untersuchungen früherer Arbeiten zu PMMA/C4MIm2CuCl4-IGs.^{24,26} Aufgrund des Masseanteils von nur 10 wt% IL im Ionogel sind die von der ionischen Flüssigkeit ausgehenden Signale im ATR-IR-Spektrum des IGs nur schwach in Abbildung 43 B zu erkennen. Trotzdem sind eine breite, schwache Bande bei 1569 cm^{-1} sowie ein schwacher Peak bei 1167 cm^{-1} auf Ringstreckschwingungen des Imidazoliums zurückzuführen sowie zwei sehr schwache Signale bei 1336 cm^{-1} und 1022 cm^{-1} zu finden.^{196,213} Diese Überlagerung zeigt deutlich die Anwesenheit der im Ionogel inkorporierten ionischen Flüssigkeit und belegt, dass der Transfer der IL in das IG erfolgreich ist. Dieser Überlagerung von Signalen in der IR-Spektroskopie wird schon durch Xie *et. al* am Beispiel der IL Butylmethylimidazoliumtetrachloridoferrat(III) in PMMA beschrieben.²⁶ Auffällig ist, dass im Spektrum des Ionogels kein typisches Wassersignal im Bereich von $3500 - 3300\text{ cm}^{-1}$ auftritt. Dies deutet darauf hin, dass während des Elektrospinprozesses, unter den hier zur Anwendung kommenden Parametern, die Feuchtigkeit aus den beiden Ausgangskomponenten entfernt und ein trockenes Ionogelfaservlies erzeugt wird.

Diese Ionogelfaservliese können zur Erzeugung steriler flüssiger und gasförmiger Medien durch Filtration eingesetzt werden. Die Filtration ist ein oberflächennaher Prozess, daher kann eine geringe Benetzbarkeit des Filtermaterials die antimikrobielle Wirkung unterstützen. Eine verminderte Benetzung kann Mikroben das Anhaften und somit das Überleben auf einer solchen Oberfläche erschweren.¹⁹⁵ Die Benetzbarkeit wird mittels einer Kontaktwinkelmessung von definierten Wassertropfen auf der zu untersuchenden Oberfläche bestimmt. Der ermittelte Kontaktwinkel des Iono-

gelvlieses ist größer als der des Referenz-PMMA-Vlieses (siehe Abbildung 42). Die Steigerung des Kontaktwinkels zeigt, dass der Einsatz der Halogenidometallat-IL eine Erhöhung der Hydrophobizität bewirkt. Dies korreliert mit der Abnahme der zugehörigen Wasserbande in den ATR-IR-Spektren der in dieser Arbeit untersuchten Ionogelvliese. Wie auch schon von den Arbeitsgruppen um Lu und Verma berichtet, erhöht sich der Kontaktwinkel durch Inkorporation der IL in das elektrogewebene Material.^{169,214} Im Vergleich des von Verma untersuchten Ionogels (IL BMImPF₆ und Polymer Biphenylperfluorocyclobutylarylether) ist der Kontaktwinkel der elektrogewebenen Ionogelvliese (150°) deutlich größer als der des vergleichbaren Ionogels, welches durch Rotationsbeschichten (90°), erhalten wird.¹⁶⁹ In den Untersuchungen der Arbeitsgruppen fällt die Änderung des Kontaktwinkels deutlicher aus (150° und 153°), da sie, im Gegensatz zur hier vorliegenden wasserlöslichen und hydrophilen IL C4MIm₂CuCl₄, die hydrophobe ionische Flüssigkeit BMImPF₆ verwenden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die verminderte Benetzbarkeit die antimikrobielle Wirksamkeit der IL-Kationen und -Anionen unterstützt und so die mögliche Einsatzdauer der Ionogelvliese als Filtermedien erhöht.

5 Zusammenfassung

Zentrales Element dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung praktisch nutzbarer Ionogele. Die Basis der Polymerionogele bildet das Modellpolymer Polymethylmethacrylat. Als Additive kommen ionische Flüssigkeiten zum Einsatz, deren Grundlage Derivate des vielfach verwendeten Imidazoliumkations sind. Die Eigenschaften der eingebetteten ionischen Flüssigkeiten sind für die Ionogele funktionsgebend. Die Funktionalität der jeweiligen Gele und damit der Transfer der IL-Eigenschaften auf die Ionogele wurde in der vorliegenden Arbeit mittels zahlreicher Charakterisierungstechniken überprüft und bestätigt.

In dieser Arbeit wurden durch Ionogelbildung makroskopische Ionogelobjekte in Form von Folien und Vliesen erzeugt. Dabei kamen das Filmgießen und das Elektrospinnen als Methoden zur Erzeugung dieser Folien und Vliese zum Einsatz, woraus jeweils ein Modellsystem resultiert. Dadurch wird die vorliegende Arbeit in die Themenkomplexe „elektrisch halbleitende Ionogelfolien“ und „antimikrobiell aktive Ionogelvliese“ gegliedert.

Der erste Themenkomplex behandelt die Herstellung von homogenen, elektrisch halbleitenden Ionogelfolien. Ausgangspunkt bildete die Synthese elektrisch halbleitender ionischer Flüssigkeiten, aus der drei Triiodid-ILs mit unterschiedlicher Kationenseitenkettenlänge hervorgingen. Die Länge der Seitenkette beeinflusst unter anderem den Schmelzpunkt dieser Substanzen. Bemerkenswert ist, dass zwei der drei ILs bei Raumtemperatur flüssig (RTILs) sind und eine dieser ILs diesen flüssigen Aggregatzustand bereits bei einer Temperatur von $-21,4^{\circ}\text{C}$ erreicht. Damit sind sie gemäß des Temperaturdefinitionsbereiches ($T_m < 100^{\circ}\text{C}$) typische ionische Flüssigkeiten. Die verwendeten Iodid-Vorläufer-ILs und elementares Iod stellen selbst keine Halbleiter dar. Durch Ergebnisse der UV-VIS-Spektroskopie sowie vergleichende Bandsimulationen liegt der Schluss nahe, dass aus den nicht elektrisch halbleitenden Substanzen durch Kombination erfolgreich verschiedene, elektrisch halbleitende ionische Flüssigkeiten und Materialien gebildet werden konnten. Die ermittelten Bandlückenenergien der Triiodid-ILs liegen im Bereich von 1,51 eV bis 1,87 eV und rangieren in dem Bereich klassischer Halbleiter, wie Galliumarsenid (1,42 eV), Selen und Cadmiumselenid (beide 1,74 eV). Im Gegensatz zu diesen klassischen Halbleitern sind die in diesem Themenkomplex synthetisierten ionischen Flüssigkeiten frei von Metallen. Metallfreie elektrisch halbleitende ionische Flüssigkeiten können in der

Halbleiterfertigung von besonderem Interesse sein, da ungewollte Kontaminationen durch Metalle hervorgerufen und so die Funktionen eingeschränkt werden können.

Diese elektrisch halbleitenden Triiodid-ILs wurden als Additive im Modellpolymer PMMA zur Ionogelbildung eingebracht. Die Bildung erfolgte durch einen diskontinuierlichen Gießprozess. Es entstanden triiodidhaltige, transparente Ionogelfolien. Mittels DSC, WAXS, UV-VIS-Spektroskopie und BDS wurde geprüft, ob die IL-Eigenschaften erfolgreich auf das Matrixmaterial übertragen wurden. Die erzeugten Ionogele bildeten jeweils ein festes, röntgenamorphes und daher glasartiges Netzwerk, in dem das Additiv homogen verteilt vorlag. Die Bandlückenenergie kann, in Abhängigkeit des IL-Anteils und durch die Wahl des Kations, gezielt zwischen 2,1 eV und 2,6 eV eingestellt werden. Obwohl sich keine Fernordnung der IL-Moleküle zeigte, waren die Ionogele dieses Modellsystems über einen weiten Frequenz- und Temperaturbereich elektrisch halbleitend, der auch den Raumtemperaturbereich umfasste. Neben der gezeigten, guten elektrischen Leitfähigkeit waren die Ionogelfolien ebenso ionisch leitfähig. So zeigten die untersuchten Ionogele eine ionische Leitfähigkeit vergleichbar mit klassischen ionischen Leitern, wie amorphen Gläsern und Kunststoffen. Zudem wiesen Untersuchungen zur thermischen Reversibilität auf eine Zyklenfestigkeit der Ionogele mit einem IL-Anteil bis zu 20 wt% hin. Dadurch ist der Einsatz der Ionogelfolien in realen Anwendungen denkbar. Unterstützend wirkt hier die thermische Stabilität des Materials bis 90°C.

Der Einsatz von triiodidhaltigen ionischen Flüssigkeiten und einer Polymermatrix in einem diskontinuierlichen Gießprozess resultiert in elektrisch halbleitenden Ionogelfolien. Die flexiblen und transparenten Folien können Mittelpunkt zahlreicher neuer Anwendungsfelder im Bereich flexibler Elektronik sein. Möglich wäre der Einsatz in organischer, flexibler Elektronik wie zum Beispiel in tragbaren Computersystemen, elektronischen Armbanduhren, Kleidungsstücken und Datenbrillen oder organischer Photovoltaik. Daneben werden vielfältige Anwendungsmöglichkeiten des Materials in der Elektrik und Elektronik, vor allem durch die gezielte Regulierbarkeit der Leitfähigkeit, impliziert.

Gegenstand des zweiten Themenkomplexes ist die generelle Realisierbarkeit antimikrobiell aktiver Ionogelvliese. Für diese Thematik wurden imidazoliumbasierte Tetra-

chloridocuprat-ILs synthetisiert, von denen einige als antimikrobiell aktiv beschrieben sind. Ursächlich für diese Aktivität ist zum einen die molekulare Struktur der Halogenidometallat-ILs, aufgrund derer sie Tenseideigenschaften aufweisen. Zum anderen enthalten die ionischen Flüssigkeiten ein gegenüber Mikroben toxisch wirkendes, kupferbasiertes Anion. Auch diese ionischen Flüssigkeiten haben Schmelzpunkte unterhalb von 100°C und entsprechen damit dem Definitionsbereich von typischen ionischen Flüssigkeiten. Die TGA zeigte, dass alle untersuchten ILs unter atmosphärischen Bedingungen eine hohe thermische Stabilität bis 190°C aufweisen. In weiteren thermischen Untersuchungen mittels DSC konnte zudem in einigen ionischen Flüssigkeiten eine thermotrope flüssigkristalline Phase identifiziert werden. In diesen flüssigkristallinen ILs sind die hohe ionische Leitfähigkeit der ILs und die supramolekulare Nahordnung der Flüssigkristalle vereint.²⁰³

Der Schwerpunkt dieses vorgestellten Modellsystems lag auf der Synthese sehr feinporiger Ionogelvliese mittels Elektrosponning. Die Bestandteile des Ionogels waren das Modellpolymer PMMA und die bereits genannte kupferbasierte Halogenidometallat-IL als Additiv. Die Gelbildung erfolgte simultan mit der Erzeugung von Ionogelfasern durch den Elektrosponningprozess. Aufgrund der kontinuierlichen Faserherstellung entstanden am Ende dieses Prozesses Ionogelfaservliese. Es ist in dieser Arbeit gelungen ein gleichmäßiges Faservlies mit homogenen Fasern ohne Verdickungen zu erzeugen. Insbesondere eine hohe Konzentration der zu spinnenden Polymerlösung sowie eine hohe Beschleunigungsspannung führten zu uniformen Ionogelnanofasern und damit zu einheitlichen Vliesen mit hoher innerer Oberfläche. Übereinstimmend mit der Fachliteratur zeigte sich, dass die elektrogesponnenen Fasern in ihrer Geometrie kongruenter werden, wenn eine ionische Flüssigkeit im Material enthalten ist.^{171,206} Der Transfer der IL-Eigenschaften auf das Ionogel wurde mittels ATR-IR-Spektroskopie bestätigt: In den Spektren der Ionogele fanden sich sowohl Signale der antimikrobiell aktiven ionischen Flüssigkeit als auch des PMMA. Anhand dieser Spektren wurde außerdem deutlich, dass ein trockenes Ionogelvlies ohne Restfeuchte erzeugt wird. Solche Ionogelvliese sind für Applikationen in den Bereichen der Katalyse, der sterilen Oberflächenmodifikation oder der Filtration denkbar.

Das Elektrosponnen von PMMA mit einer IL führte zu einem homogenen Ionogelvlies, welches ein Modell für die Übertragung antimikrobiell aktiver Eigenschaften ionischer

Flüssigkeiten auf poröse Strukturen zur Filtration darstellt. Gleichzeitig ist es das erste Beispiel für ein kupferchloridhaltiges Ionogel. Diese Ergebnisse wurden in *Zeitschrift für Naturforschung B* publiziert.

Ionogele sind attraktive Materialien mit zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten. Mit der vorliegenden Arbeit wird das Spektrum der IGs um ein elektrisch halbleitendes und ein antimikrobiell aktives Ionogel erweitert. Gleichzeitig wurden der Gruppe der ionischen Flüssigkeiten drei Beispiele für elektrisch halbleitende ILs sowie zahlreiche kupfer(II)chloridbasierte ILs hinzugefügt.

6 Ausblick

Ionogele sind Gegenstand aktueller Forschung zahlreicher Arbeitsgruppen.^{9,63} Ein Teil dieser Untersuchungen widmet sich dem Bereich der Sensorik.^{69,77,78,161} Das zuvor vorgestellte antimikrobiell aktive Ionogelvlies IG10C4MIm2CuCl₄ könnte in diesem Bereich Anwendung finden. Dieses Ionogelvlies, bestehend aus dem Polymer PMMA und der ionischen Flüssigkeit C4MIm2CuCl₄, könnte für die optische Detektion gasförmiger, primärer Amine, wie Ammoniak (MAK, Maximale Arbeitsplatz-Konzentration 14 mg/m³) oder Hydroxylamin, durch den hypsochromen Effekt eingesetzt werden.²¹⁵ Kam dieses Ionogelvlies mit einem solchen primären Amin in Kontakt, verfärbte sich das ursprünglich blassgelbe Vlies in ein hellbaues. Dieser Prozess war innerhalb von etwa 30 s reversibel. Eine Untersuchung dieser reversiblen Verfärbung steht jedoch noch aus. Bisher war es aufgrund zu geringer Signalintensität nicht gelungen, dieser Verfärbung mittels UV-VIS-Spektroskopie zu bestätigen. Der spektroskopische Nachweis könnte zukünftig durch eine Erhöhung der IL-Konzentration erfolgreich werden, da damit auch die Signalintensität zunehmen sollte. Die Steigerung der IL-Konzentration ist jedoch durch die Löslichkeit der ionischen Flüssigkeit in der Spinnlösung basierend auf trockenem Aceton auf 10 g/L begrenzt. Abhilfe könnte hier eine andere Kombination aus Polymer, Lösungsmittel und IL schaffen. Allerdings muss das Solvens sowohl die IL als auch das PMMA vollständig lösen. Gleichzeitig muss jedoch die Funktionstüchtigkeit des Elektrospinnprozesses gewährleistet sein. Bisher sind hierfür keine geeigneten Kombinationen bekannt. Besonders eignen würde sich ein solcher Sensor zur Detektion aromatischer primärer Amine wie 4-Chloranilin (MAK 0,3 mg/m³) oder *o*-Toluidin (MAK 0,5 mg/m³), welche in der Farbstoff- und Pharmaindustrie Anwendung finden und höchstzulässige Grenzwerte am Arbeitsplatz in einem sehr geringen Konzentrationsbereich aufweisen.²¹⁵

7 Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung von vielen Personen nicht zu einem erfolgreichen Ende gelangt. Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Andreas Taubert für die Möglichkeit mein interessantes Thema der Diplomarbeit weiter zu vertiefen. Ihm gilt mein Dank für die stete und gute Betreuung, sein immer offenes Ohr, die zahlreichen Anregungen und konstruktiven Ratschläge sowie das in mich gesetzte Vertrauen.

Für die Begutachtung dieser Arbeit bedanke ich mich bei Prof. Dr. Andreas Taubert, Prof. Dr. Jiayin Yuan und Prof. Dr. Christoph Janiak.

Weiterhin gilt mein Dank der gesamten Arbeitsgruppe Taubert für die unterhaltsame, interessante und kreative Zeit sowie die vielen gemeinsamen Erinnerungen.

Viele, der in dieser Arbeit vorgestellten, Ergebnisse wären ohne die Erfahrung und das Detailwissen von Fachkollegen nicht zugänglich gewesen. Bei ihnen möchte ich mich bedanken.

Im Arbeitskreis Analytische Chemie Prof. Dr. Möller möchte ich mich für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei Frau Krtitschka und Herrn Dr. Heydenreich sowie für die massenspektrometrischen Untersuchungen bei Frau Dr. Starke und Frau Fürstenberg bedanken. Für die Untersuchungen zur Einkristallstruktur des C₂M₁mI₃ danke ich apl. Prof. Dr. Schilde im Arbeitskreis Anorganische Chemie Prof. Dr. Holdt. Für die Elementaranalyse danke ich Frau Yasemin Mai-Linde im Arbeitskreis Organische Chemie Prof. Dr. Linker. Herrn Matthias Kollosche danke ich für die Untersuchungen der Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie, das Rotationsbeschichten sowie die Weißlichtinterferenzmikroskopieaufnahmen, welche allesamt im Arbeitskreis Angewandte Physik kondensierter Materie Prof. Dr. Gerhard entstanden sind. Für die DFT-Rechnungen geht mein Dank an Univ. Prof. Dr. Boese an der Universität Graz. Für die Simulationen der Elektronendichteverteilung geht mein Dank an Rainer Neumann aus dem Arbeitskreis Theoretische Chemie Prof. Dr. Saalfrank für die Ergebnisse aber auch die erquickenden Diskussionen. Für die sehr zeitaufwendigen Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen möchte ich mich bei Frau Dr. Günter aus dem Arbeitskreis Mineralogie Prof. Dr. Wilke bedanken. Für die Gelpermeationschromatografischen Untersuchungen des PMMA geht mein Dank an

Marlies Gräwert am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung
vormals Arbeitsgruppe Kolloidchemie Dr. Klaus Tauer jetzt Arbeitsgruppe
Responsive Soft Materials & Interfaces Dr. Zeininger.

Ebenso geht mein Dank an die Potsdam Graduate School für ein
Studienabschlussstipendium sowie Prof. Dr. Taubert und Prof. Dr. Laschewsky für die
exzellenten Gutachten.

Mein Dank gilt ebenso meinen Kommilitonen im Allgemeinen, als auch Tobi, Seb,
Muddi, Doro, Lisa und Martn, im Speziellen! Ohne euch und die wunderbare
Abwechslung hätte ich nur in der Nähe der UV-Lampe Hautpigmente entwickelt.

Im Speziellen geht mein Dank an meine Familie, die mir stets motivierend und
erdend zur Seite steht. Ohne euch wäre ich nicht bis hierher gekommen.

Vielen, vielen Dank!

8 Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, Christian Bagdahn, geboren am 01.12.1985 in Strausberg, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Zuhilfenahme der ausgewiesenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Kleinmachnow, den 20.04.2021

Christian Bagdahn

9 Experimentalteil

In den Synthesevorschriften für die jeweiligen Molekülgruppen wird zunächst detailliert die experimentelle Prozedur beschrieben. Anschließend werden für jedes Molekül die systematische Bezeichnung und die in dieser Arbeit verwendete systematische Abkürzung beschrieben. Ebenso sind an dieser Stelle die experimentellen Parameter und spezifischen Messergebnisse aufgeführt. Die Bezeichnung der Moleküle erfolgt nach der IUPAC-Systematik.

9.1 Kurzschreibweise der ionischen Flüssigkeiten und Ionogele

Kurzschreibweise der ionischen Flüssigkeiten

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten sind 1-Methylimidazoliumderivate, die als „MIm“ abgekürzt werden. Die unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten werden durch die Variation der Seitenkette und des Anions gebildet. In der Nomenklatur wird das Kürzel für die Länge der Seitenkette links des 1-Methylimidazoliums angefügt. So wird zum Beispiel aus der Butylseitenkette des Kations 1-Butyl-3-Methylimidazolium, die vier Kohlenstoffatome enthält, in Kurzschreibweise „C4-MIm“.

Das Anion wird rechts des 1-Methylimidazoliums angehängt. „C4MImCl“ ist demnach die Kurzschreibweise für die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumchlorid. Befinden sich in einer IL zwei gleiche Kationen wird die Anzahl direkt hinten an gestellt. In der IL Bis-(1-butyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II) tritt beispielsweise das Kation „C4MIm“ zweimal auf, sodass die Kurzschreibweise für diese ionische Flüssigkeit „C4MIm₂CuCl₄“ lautet.

Kurzschreibweise der Ionogele

Die in dieser Arbeit produzierten und untersuchten Ionogele basieren ausschließlich auf einer PMMA-Matrix. Die Kurzschreibweise der Ionogele beruht auf der zugrundeliegenden ionischen Flüssigkeit. Dem Kürzel für die IL wird zunächst die Abkürzung IG vorangestellt. Darauf folgt der Massenanteil in wt % (von engl.: weight percent). Ein Ionogel mit 20 wt % der ionischen Flüssigkeit „C4MImCl“ in PMMA wird in der Kurzschreibweise zu „IG20C4MImCl“. In dieser Arbeit werden nur Ionogele mit einem IL-Masseanteil von 10, 20 und 30 wt % verwendet. Der spezifische, prozentuale Anteil der IL im Ionogel wird in der Bezeichnung des IG in einer ganzen Zahl bezogen auf 100 angegeben.

9.2 Verwendete Chemikalien und Methoden

Die Lieferanten werden in der Tabelle 9 nur verkürzt vermerkt. Die vollständigen Lieferantenbezeichnungen sind am Ende der Tabelle aufgelistet.

Tabelle 9: verwendete Chemikalien

Chemikalie	Spezifikation	CAS-Nummer	Hersteller
entionisiertes Wasser, Millipore®	Elektrischer Widerstand 18,2 mΩ, TOC 2 mg/L		
THF	> 98%	109-99-9	Carl Roth
Aceton	> 95%	67-64-1	VWR
Methacrylsäure-methylester	99%	80-62-6	Alfa Aesar
AIBN	98% (GC)	78-67-1	Fluka
C2Mlml	98%, AB 289613	35935-43-3	ABCR
C4Mlml	98%, AB 289617, Lot 1194123	65039-05-6	ABCR
C6Mlml	≥ 98% (HPLC), 713058-G	178631-05-5	Sigma-Aldrich
Iod	vor Verwendung sublimiert	7553-56-2	Sigma-Aldrich
1-Methylimidazol	99%	616-47-7	ABCR
Chlorbutan	99%	109-69-3	Sigma-Aldrich
Chlorhexan	99%	544-10-5	Sigma-Aldrich
Chloroctan	99%	111-85-3	Sigma-Aldrich
Chlordecan	98%	1002-69-3	Sigma-Aldrich
Chlordodecan	> 98% (GC)	112-52-7	Sigma-Aldrich
Chlortetradecan	98%	2425-54-9	Sigma-Aldrich
Chlorhexadecan	95%	4860-03-01	Sigma-Aldrich
Chloroctadecan	96%	3386-33-2	Sigma-Aldrich
CuCl ₂ *2H ₂ O	99%	10125-13-0	Fluka
PMMA	GPC: Mw = 93800 g/mol	9011-14-7	Sigma-Aldrich
Titan(IV)oxid, TiO ₂	Anatas, spectroscopic grade	1317-70-0	Sigma-Aldrich

Vollständige Lieferantenbezeichnungen:

ABCR	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Alfa Aesar	Alfa Aesar, Thermo Fisher (Kandel) GmbH, Kandel, Deutschland
Carl-Roth	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Fluka	Fluka, Fisher Scientific GmbH, Hagen, Deutschland
Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
VWR	VWR International GmbH, Darmstadt, Deutschland

9.2.1 Trockene Reagenzien und Lösungsmittel**THF**

THF wird für 48 h über KOH vorgetrocknet und mit Hilfe eines Rotationsverdampfers destilliert. Das frische Destillat wird mit eingepresstem Natriumdraht am Rückfluss erhitzt, bis das zugegebene Benzophenon (1 Spatelspitze) die typische Blaufärbung aufweist. Das trockene THF wird via Destillation in einen trockenen Schlenkkolben überführt und bis zur Verwendung (nicht länger als 14 Tage) über 3 Å Molsieb und Stickstoffatmosphäre gelagert.

Aceton

Aceton wird über trockenem Calciumchlorid bis zur Verwendung unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

1-Methylimidazol und Iod

1-Methylimidazol wird vor der Verwendung stets frisch destilliert. Iod wird vor der Verwendung frisch sublimiert.

9.2.2 PMMA Synthese

Polymethylmethacrylat mit einer relativ kurzen Kettenlänge wird für den Einsatz im Elektrospleinverfahren mittels freier radikalischer Polymerisation erzeugt. In einem 100 mL-Rundkolben, ausgestattet mit Magnetrührstäbchen und Dimrothkühler, werden 12,22 g (112 mmol) Methylmethacrylat, 12,5 mL THF und 0,13 g (0,8 mmol) Azobis(isobutyronitril) eingebracht. Die Reaktionslösung wird unter Rühren und Argonatmosphäre für 14 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wird das erhaltene PMMA durch Zugabe der Reaktionslösung in ein mit Wasser gefülltes 2 L-Becherglas ausgefällt. Das ausgefällte PMMA wird aus dem Becherglas entnommen und die Restfeuchtigkeit

keit mittels Rotationsverdampfer entfernt. Durch zweimaliges Wiederauflösen in Aceton und anschließendes Fällern in Wasser wird das PMMA weiter gereinigt. Das gereinigte und mittels Rotationsverdampfer getrocknete PMMA wird anschließend mittels Gefriertrocknung über einen Zeitraum von 24 h bei einem Druck von 0,003 mbar (Hochvakuum) von Lösemittelrückständen befreit. Ausbeute nach Reinigung und Trocknung: 10,84 g (89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 3,57 (bs), 1,87 (bs), 1,73 - 2,08 (m), 1,01 (bs), 0,82 (bs). ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 988, 1148, 1191, 1241, 1436, 1728, 2950, 2994$. GPC (THF, RI): $M_n = 125 \text{ kg mol}^{-1}$, PDI = 2,05.

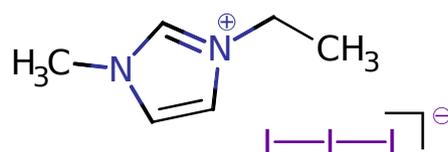
9.2.3 Synthese der elektrisch halbleitenden ionischen Flüssigkeiten:

1-Methyl-3-alkylimidazoliumtriiodid

In einen 50 mL-Weithalsrundkolben werden äquimolare Mengen der 1-Methyl-3-alkylimidazoliumiodid-IL und frisch sublimiertes, elementares Iod gegeben und für 30 min unter Stickstoffatmosphäre mit einem Magnetrührstäbchen gerührt. Die resultierende IL wird unter Lichtausschluss bis zur weiteren Nutzung gelagert.

C2MImI3:

1-Ethyl-3-methylimidazoliumtriiodid



Es werden 0,484 g (2,03 mmol) 1-Ethyl-3-methylimidazoliumiodid und 0,516 g (2,03 mmol) elementares Iod eingesetzt. Das Produkt C2MImI3 (1,0 g; 2,03 mol) wird als nahezu schwarzer Feststoff erhalten. Ausbeute 99 %.

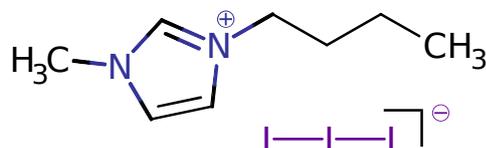
$M = 491,88 \text{ g/mol}$, DSC(10 K/min): $T_m = 39,3^\circ\text{C}$ onset, $\Delta_{\text{fus}}H = 18,68 \text{ kJ/mol}$, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie experimentell 1,51 eV; berechnet VASP 1,54 eV, FIR (in cm^{-1}): $\nu = 158, 167, 171, 174, 176, 180, 188, 191, 202, 204, 214, 226, 245, 278, 444, 599, 619, 639$, RAMAN (in cm^{-1}): $\nu = 114, 119$.

IG10C2MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 61,3^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,60 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 753, 838, 905, 959, 987, 1062, 1151, 1193, 1243, 1273, 1386, 1449, 1484, 1653, 1700, 1732, 2834, 2950, 2994$.

IG20C2MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 57,7^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,05 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 742, 836, 899, 953, 1054, 1153, 1195, 1244, 1272, 1383, 1433, 1479, 1569, 1635, 1652, 1682, 1738, 2832, 2946, 2992, 3114, 3152, 3429$.

Tabelle 10: Kristallografische Daten C2MImI3

	C2MImI3
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{I}_3\text{N}_2$
Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	491.87
Kristallabmessungen [mm]	10 x 2 x 3
Raumgruppe	triklin, $P\bar{1}$
a [Å]	7,8393(6)
b [Å]	9,6339(7)
c [Å]	9,7723(8)
α [°]	117,079(6)
β [°]	91.750(6)
γ [°]	107,418(6)
Zellvolumen [10^6 pm^3]	614,79(8)
berechnete Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,657
Z	2
gemessene Reflexe	2657
Parameter	101
min./max. $\Delta\rho$ [$10^6 \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$]	-1.628 / 2,795
goodness of fit	1,118

C4MImI3:**1-Butyl-3-methylimidazoliumtriiodid**

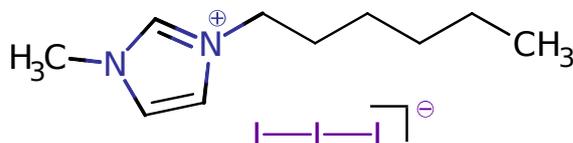
Es werden 0,512 g (1,92 mmol) 1-Butyl-3-methylimidazoliumiodid und 0,488 g (1,92 mmol) elementares Iod eingesetzt. Das Produkt wird als nahezu schwarze Flüssigkeit (1,00 g; 1,92 mmol) erhalten. Ausbeute 99 %.

M = 519,93 g/mol, DSC: $T_m = -21,4^\circ\text{C}$ onset 10 K/min, $T_g = -81,5^\circ\text{C}$ onset 1 K/min, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie experimentell 1,87 eV; berechnet VASP 1,87 eV, FIR (in cm^{-1}): $\nu = 154, 156, 158, 162, 168, 170, 172, 174, 176, 178, 181, 188, 200, 202, 204, 208, 214, 222, 224, 226, 247, 253, 303, 619, 647, 655$, RAMAN (in cm^{-1}): $\nu = 116, 152$.

IG10C4MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 60,2^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,55 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 749, 841, 908, 986, 1062, 1145, 1190, 1240, 1272, 1386, 1433, 1479, 1723, 2832, 2950, 2993, 3306, 3429$.

IG20C4MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 51,8^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,32 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 615, 744, 805, 837, 904, 958, 981, 1055, 1091, 1153, 1196, 1242, 1274, 1383, 1432, 1482, 1569, 1652, 1683, 1733, 2838, 2946, 2992, 3110, 3150, 3427, 3554$.

IG30C4MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 61,3^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,19 eV.

C6MImI3:**1-Hexyl-3-methylimidazoliumtriiodid**

Es werden 0,54 g (1,83 mol) 1-Hexyl-3-methylimidazoliumiodid und 0,46 g (1,83 mol) elementares Iod eingesetzt. Das Produkt wird als nahezu schwarze Flüssigkeit (1,00 g; 1,83 mmol) erhalten. Ausbeute 99 %.

$M = 547,99 \text{ g/mol}$, DSC: $T_m = -10,1^\circ\text{C}$ onset 10 K/min, $T_g = -81,5^\circ\text{C}$ onset 1 K/min ($-82,6^\circ\text{C}$ onset 10 K/min), $\Delta_{\text{fus}}H = 22,92 \text{ kJ/mol}$, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie experimentell 1,84 eV, berechnet VASP 1,89 eV.

IG10C6MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 56,6^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,55 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 751, 841, 962, 989, 1061, 1151, 1193, 1242, 1273, 1386, 1449, 1483, 1569, 1732, 2951, 2995, 3448$.

IG20C6MImI3: DSC (10 K/min): $T_g = 48,3^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,42 eV, ATR-IR (in cm^{-1}): $\nu = 745, 838, 903, 959, 984, 1055, 1153, 1195, 1244, 1274, 1383, 1436, 1479, 1569, 1635, 1652, 1683, 1738, 2948, 2993, 3116, 3150, 3428$.

IG30C6MImCl: DSC (10 K/min): $T_g = 46,9^\circ\text{C}$ onset, Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie: Bandlückenenergie 2,11 eV.

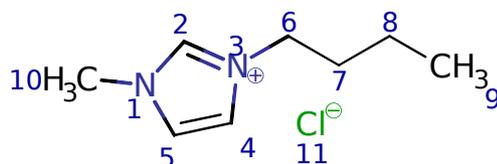
9.2.4 Synthese der Vorläufer für antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten:**3-Alkyl-1-methyl-1H-imidazol-3-iumchlorid****CxMImCl**

In einem 50 mL-Weithalsrundkolben mit Rückflusskühler werden zu 10 mL trockenem THF äquimolare Mengen 1-Methylimidazol (1,0 Äq.) und 1-Chloralkan (1,05 Äq.) gegeben und mit einem Magnetrührstäbchen gerührt. Der Reaktionsansatz wird am Rückfluss (70°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach 24 h wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40°C) bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird zweimal mit trockenem THF gewaschen und aus trockenem THF umkristallisiert. Restliche Spuren des Lösungsmittels bzw. der Edukte werden mittels Gefriertrocknung aus der in flüssigem Stickstoff eingefrorenen Substanz über einen Zeitraum von

24 h bei einem Druck von 0,003 mbar entfernt. Die Substanz verbleibt bis zu Ihrem Einsatz unter Stickstoffatmosphäre im verschlossenen Rundkolben.

C4MImCl:

3-Butyl-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid

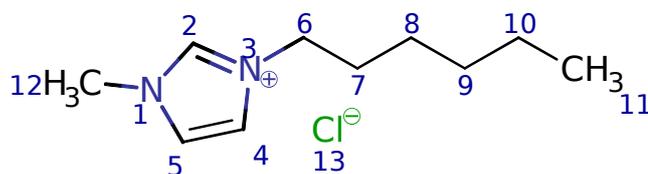


Es werden 2,35 g (28,6 mmol) 1-Methylimidazol und 2,92 g (31,6 mmol) 1-Chlorbutan eingesetzt. Das Produkt (4,45 g, 25,5 mmol) wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 89 %.

M = 174,09 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 10,38 (bs; 1H; H-2); 7,57 (bs; 1H; H-5); 7,43 (bs, 1H; H-4); 4,30 (t; $J=7,2$ Hz; 2H; H-6); 4,08 (s; 3H; H-10); 1,86 (m; 2H; H-7); 1,27 - 1,42 (m; 2H; H-8); 0,92 (t; $J=7,2$ Hz; 3H; H-9). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ ppm 137,75 (s; C-2); 123,54 (s; C-[4,5]); 121,83 (s; C-[4,5]); 49,74 (s; C-6); 36,62 (s; C-10); 32,06 (s; C-7); 19,37 (s; C-8); 13,35 (s; C-9). ATR-IR (in cm^{-1}) ν = 3140, 3099, 2959, 2953, 1568, 1167, 849, 756, 652, 623. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_2$ ber. 139,123; gef. 139,123.

C6MImCl:

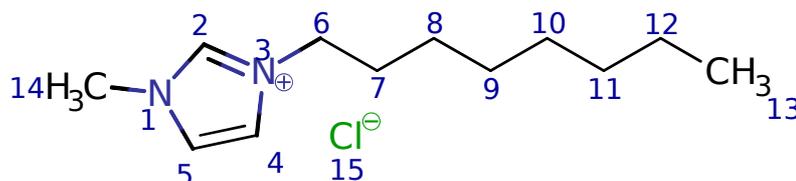
3-Hexyl-1-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid



Es werden 2,03 g (24,7 mmol) 1-Methylimidazol und 3,27 g (27,2 mmol) 1-Chlorhexan eingesetzt. Das Produkt (4,4 g, 21,7 mmol) wird als gelbliche, viskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 88 %.

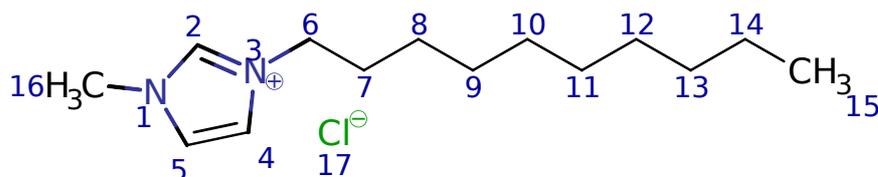
M = 202,12 g/mol. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ ppm 10,67 (s; 1H; H-2); 7,50 (bs; 1H; H-[4,5]); 7,35 (bs; 1H; H-[4,5]); 4,29 (t; $J=7,4$ Hz; 2H; H-6); 4,11 (s; 3H; H-12); 1,88 (m; 2H; H-7); 1,23 - 1,35 (m; 6H; H-[8-10]); 0,84 (t; $J=7,0$ Hz; 3H; H-11). $^{13}\text{C-NMR}$

(75 MHz, CDCl_3) δ ppm 137,1 (s; C-2); 123,3 (s; C-[4,5]); 121,6 (s; C-[4,5]); 50,1 (s; C-6); 36,6 (s; C-12); 31,0 (s; C-7); 30,2 (s C-8); 25,8 (s; C-9); 22,3 (s; C-10); 13,8 (s; C-11). ATR-IR (in cm^{-1}) ν = 501, 621, 652, 733, 764, 837, 872, 1026, 1084, 1115, 1169, 1230, 1288, 1338, 1381, 1431, 1462, 1516, 1566, 2858, 2931, 2954, 3059, 3143, 3390. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_2$ ber. 167,1543; gef. 167,1543.

C8MImCl:**1-Methyl-3-octyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid**

Es werden 1,78 g (21,7 mmol) 1-Methylimidazol und 3,54 g (23,8 mmol) 1-Chlorocetan eingesetzt. Das Produkt (4,35 g, 18,9 mmol) wird als hochviskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 87 %.

$M = 230,16 \text{ g/mol}$. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 9,09 (s; 1H; H-2); 7,71 (bs; 1H; H-[4,5]); 7,64 (bs; 1H; H-[4,5]); 4,26 (t; $J=7,2 \text{ Hz}$; 2H; H-6); 3,98 (s; 3H; H-14); 1,91 (m; 2H; H-7); 1,25 - 1,43 (m; 10H; H-[8-12]); 0,90 (t; $J=6,8 \text{ Hz}$; 3H; H-13). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 138,0 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,7 (s; C-14); 33,0 (s; C-7); 31,3 (s; C-8); 30,3 (s; C-9); 30,2 (s; C-10); 27,4 (s; C-11); 23,8 (s; C-12); 14,6 (s; C-13). ATR-IR (in cm^{-1}) ν = 505, 621, 652, 725, 768, 879, 1022, 1095, 1122, 1169, 1304, 1338, 1381, 1466, 2854, 2924, 2954, 3055, 3143, 3386. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2$ ber. 195,1856; gef. 195,1857.

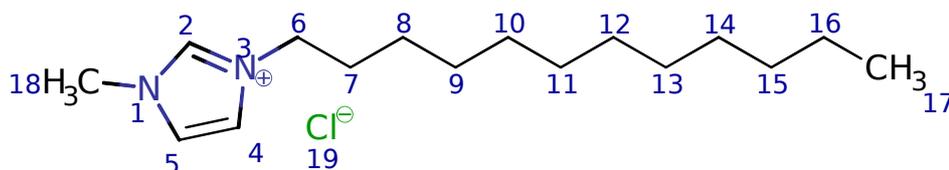
C10MImCl**1-Decyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid**

Es werden 1,59 g (19,3 mmol) 1-Methylimidazol und 3,76 g (21,3 mmol) 1-Chlordecan eingesetzt. Das Produkt (4,3 g, 16,6 mmol) wird als hochviskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 86 %.

M = 258,19 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 24,0^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 9,01 (s; 1H; H-2), 7,56 - 7,69 (m; 2H; H-[4,5]); 4,23 (t; $J=7,2$ Hz; 2H; H-6); 3,95 (s; 3H; H-16); 1,84 - 1,96 (m; 2H; H-7); 1,26 - 1,40 (m; 14H; H-[8-14]); 0,90 (t; $J=6,6$ Hz; 3H; H-15). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 138,0 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,7 (s; C-16); 33,2 (s; C-7); 31,3 (s; C-8); 30,7 (s; C-9); 30,7 (s; C-10); 30,5 (s; C-11); 30,3 (s; C-12); 27,4 (s; C-13); 23,9 (s; C-14); 14,6 (s; C-15). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 509, 621, 656, 756, 891, 1022, 1095, 1126, 1173, 1304, 1338, 1377, 1466, 1570, 1647, 2854, 2924, 2954, 3059, 3143, 3390$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$ ber. 232,2174; gef. 223,2172.

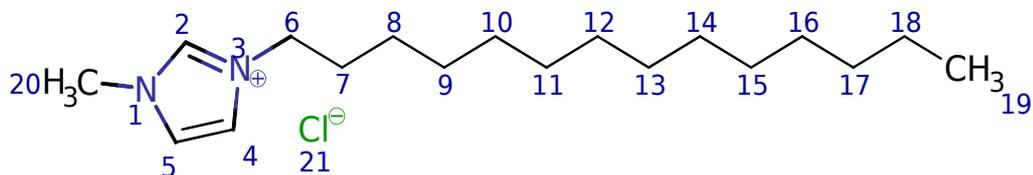
C12MImCl

1-Dodecyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid



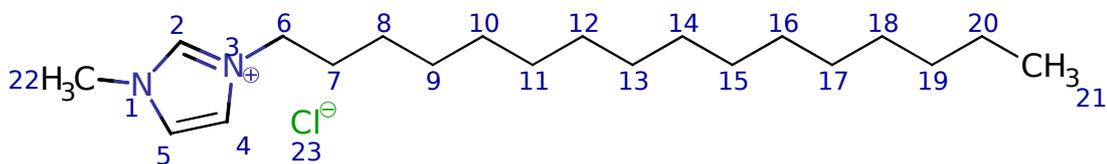
Es werden 1,43 g (17,4 mmol) 1-Methylimidazol und 3,93 g (19,2 mmol) 1-Chlordodecan eingesetzt. Das Produkt (4,25 g, 14,8 mmol) wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 85 %.

M = 286,21 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 29,2^\circ\text{C}$ onset; $T_{\text{Phasenumwandlung}} = 115,6^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,97 (s; 1H; H-2); 7,56 - 7,67 (m; 2H; H-[4,5]); 4,22 (t; $J=6,9$ Hz; 2H; H-6); 3,94 (s; 3H; H-18); 1,84 - 1,95 (m; 2H; H-7); 1,26 - 1,39 (m; 18H; H-[8-16]); 0,90 (t; $J=6,6$ Hz; 3H; H-17). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 138,0 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,6 (s; C-18); 33,2 (s; C-7); 31,3 (s; C-8); 30,9 (s; 2C; C-[9,10]), 30,8 (s; C-11), 30,7 (s; C-12), 30,6 (s; C-13), 30,3 (s; C-14); 27,4 (s; C-15); 23,9 (s; C-16); 14,6 (s; C-17). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 501, 606, 656, 717, 768, 783, 864, 1026, 1107, 1176, 1338, 1381, 1446, 1466, 1570, 1574, 1624, 2850, 2916, 2958, 3039, 3078, 3151, 3251, 3379, 3456$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$ ber. 251,2482; gef. 251,2479.

C14MImCl**1-Methyl-3-tetradecyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid**

Es werden 1,30 g (15,9 mmol) 1-Methylimidazol und 4,07 g (17,5 mmol) 1-Chlortetradecan eingesetzt. Das Produkt (3,8 g, 12,1 mmol) wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 76 %.

M = 314,25 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 50,8^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,97 (s; 1H; H-2); 7,56 - 7,66 (m; 2H; H-[4,5]); 4,22 (t; $J=7,2$ Hz; 2H; H-6); 3,94 (s; 3H; H-20); 1,93 (m; 2H; H-7); 1,25 - 1,38 (m; 22H; H-[8-18]); 0,90 (t; $J=6,9$ Hz; 3H; H-19). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 137,1 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,6 (s; C-20); 33,2 (s; C-7); 31,3 (s; C-8); 30,9 (s; C-9); 30,9 (bs; C-[10,11]); 30,9 (s; C-12); 30,8 (s; C-13); 30,7 (s; C-14); 30,6 (s; C-15); 30,3 (s; C-16); 27,4 (s; C-17); 23,9 (s; C-18); 14,6 (s; C-19). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 501, 602, 656, 717, 768, 783, 864, 1107, 1173, 1338, 1381, 1469, 1570, 1574, 1624, 2846, 2916, 2958, 3039, 3082, 3151, 3255, 3386, 3456$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2$ ber. 279,2795; gef. 279,2793.

C16MImCl**1-Hexadecyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid**

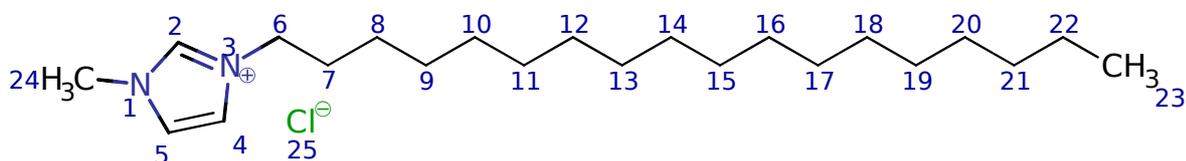
Es werden 1,20 g (14,6 mmol) 1-Methylimidazol und 4,18 g (16,0 mmol) 1-Chlorhexadecan eingesetzt. Das Produkt (4,25 g, 12,4 mmol) wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 85 %.

M = 342,28 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 57,6^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,96 (s; 1H; H-2); 7,64 (d; $J=1,8$ Hz; 1H; H-[4,5]); 7,58 (d; $J=2,1$ Hz, 1H; H-[4,5]); 4,21 (t; $J=7,2$ Hz; 2H; H-6); 3,93 (s; 3H; H-22); 1,84 - 1,95 (m; 2H; H-7); 1,26 - 1,38

(m; 26H; H-[8-20]); 0,90 (t; $J=6,9$ Hz; 3H; H-19). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 137,1 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,6 (s; C-22); 33,2 (s; C-9); 31,3 (s; C-8); 30,9 (bs, C-[9-11]); 30,9 (bs, C-[12,13]); 30,9 (s; C-14); 30,8 (s; C-15); 30,7 (s; C-16); 30,6 (s; C-17); 30,3 (s; C-18); 27,4 (s; C-19); 23,9 (s; C-20); 14,6 (s; C-21). ATR-IR (in cm^{-1}) ν = 501, 606, 656, 717, 768, 783, 864, 1107, 1169, 1338, 1381, 1466, 1570, 1574, 1624, 2864, 2916, 2954, 3043, 3082, 3155, 3386, 3456. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{N}_2$ ber. 307,3108; gef. 307,3107.

C18MImCl

1-Methyl-3-octadecyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid



Es werden 1,11 g (13,5 mmol) 1-Methylimidazol und 4,28 g (14,8 mmol) 1-Chlorooctadecan eingesetzt. Das Produkt (4,15 g, 11,2 mmol) wird als weißer Feststoff erhalten. Ausbeute 83 %.

$M = 370,31$ g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 62,5^\circ\text{C}$ onset, ^1H -NMR (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,96 (s; 1H; H-2); 7,56 - 7,67 (m; 2H; H-[4,5]); 4,22 (t; $J=7,2$ Hz; 2H; H-6); 3,94 (s; 3H; H-24); 1,84 - 1,95 (m; 2H; H-7); 1,27 - 1,38 (m; 30H; H-[8-22]); 0,90 (t; $J=6,9$ Hz; 3H; H-23). ^{13}C -NMR (75 MHz, CD_3OD) δ ppm 138,0 (s; C-2); 125,1 (s; C-[4,5]); 123,8 (s; C-[4,5]); 51,0 (s; C-6); 36,6 (s; C-24); 33,2 (s; C-7); 31,3 (s; C-8); 30,9 (bs; C-[9-13]); 30,9 (bs; C-[14,15]); 30,9 (s; C-16); 30,8 (s; C-17); 30,7 (s; C-18); 30,6 (s; C-19); 30,3 (s; C-20); 27,4 (s; C-21); 23,9 (s; C-22); 14,6 (s; C-23). ATR-IR (in cm^{-1}) ν = 505, 602, 625, 660, 717, 768, 787, 864, 1111, 1176, 1338, 1385, 1473, 1577, 1628, 2850, 2916, 2954, 3055, 3082, 3155, 3383, 3417, 3456. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{N}_2$ ber. 335,3421; gef. 335,3417.

9.2.5 Synthese der antimikrobiell aktiven ionischen Flüssigkeiten:

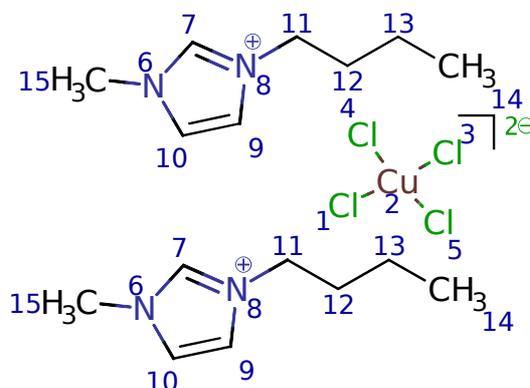
Bis-(1-alkyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)

C_xMIm₂CuCl₄

Die Synthese der Bis-(1-alkyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)-ILs wird von ähnlichen Systemen adaptiert.^{216,217} In einem 50 mL-Weithalsrundkolben mit Rückflusskühler werden zu 5 mL Aceton zwei Äquivalente 1-Methyl-3-alkyl-imidazoli-umchlorid-IL und ein Äquivalent Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat unter Rühren gegeben. Der Kolben wird am Rückfluss (60°C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach 30 Minuten wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (40°C Wasserbadtemperatur) entfernt. Restliche Spuren von Wasser werden mittels Gefriertrocknung aus der mit flüssigem Stickstoff eingefrorenen Substanz über einen Zeitraum von 24 h bei einem Druck von 0,003 mbar entfernt. Die ionische Flüssigkeit verbleibt bis zu Ihrem Einsatz unter Stickstoffatmosphäre in einem verschlossenen Rundkolben. Bei ILs mit kürzerer Alkylkette (bis C8) kann auf die Zugabe des Lösungsmittels verzichtet werden. An dieser Stelle wird die Reaktion in der Schmelze durchgeführt.

C₄MIm₂CuCl₄

Bis-(1-butyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)



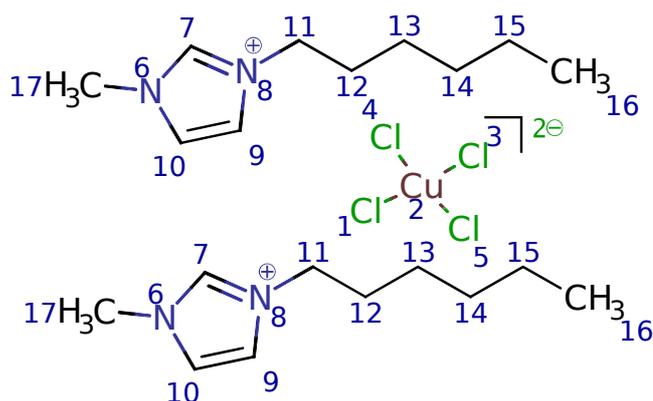
Es werden 0,67 g (3,85 mmol) C₄MImCl und 0,33 g (1,92 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt wird nach der Gefriertrocknung als braune, viskose Flüssigkeit (0,99 g; 1,90 mmol) erhalten. Ausbeute 99 %.

M = 481,0521 g/mol. ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ ppm 9,21 (bs; 1H; H-7); 7,78 (d; J=1,0 Hz; 4H; H-[9,10]); 4,45 (bs; 4H; H-11); 4,19 (bs; 6H, H-15); 2,13 (bs; 4H; H-12); 1,59 (bs; 4H; H-13); 1,14 (bs; 6H; H-14). ATR-IR (in cm⁻¹) ν = 3140, 3099, 2959, 2935, 1568, 1167, 849, 756, 652, 623. MS (ESI + in m/z): 446, 448, 450 [M-Cl]⁺, 411,

413 $[M-2Cl]^+$. HRMS (ESI + in m/z): $C_8H_{15}N_2$ ber. 139,1230; gef. 139,1230. Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{16}H_{30}Cl_4CuN_4$: C, 40,36; H, 6,35; N, 11,73; gef.: C, 39,15; H, 6,26; N, 11,23.

C6MIm2CuCl4

Bis-(1-hexyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)

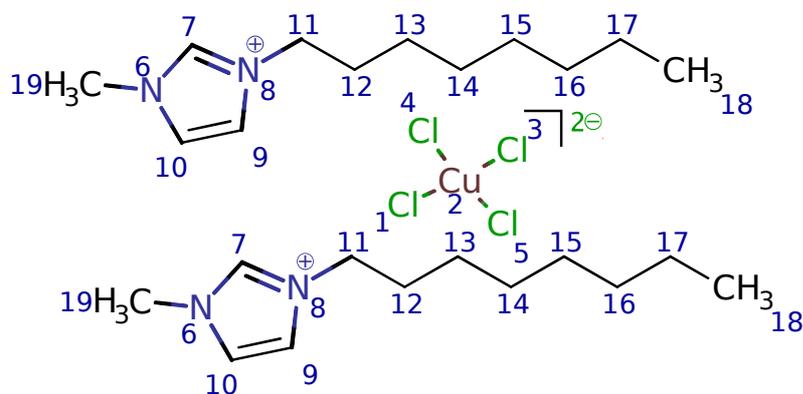


Es werden 0,70 g (3,47 mmol) C6MImCl und 0,30 g (1,74 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,98 g; 1,70 mmol) wird als braune, viskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 98 %.

$M = 537,1147$ g/mol. HRMS (ESI + in m/z): $C_{10}H_{19}N_2$ ber. 167,1548; gef. 167,1552.

C8MIm2CuCl4

Bis-(1-methyl-3-octyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)

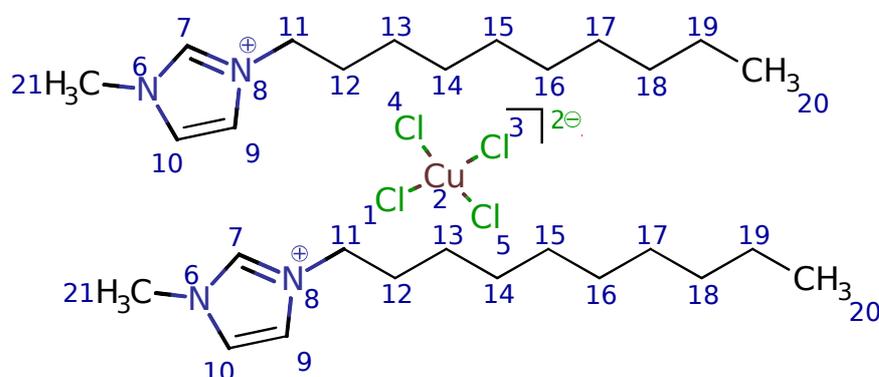


Es werden 0,73 g (3,16 mmol) C8MImCl und 0,27 g (1,74 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,98 g; 1,55 mmol) wird als braune, viskose Flüssigkeit erhalten. Ausbeute 98 %.

M = 593,1773 g/mol. HRMS (ESI + in m/z): C₁₂H₂₃N₂ ber. 195,1861; gef. 195,1867.

C10MIm2CuCl4

Bis-(1-decyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)

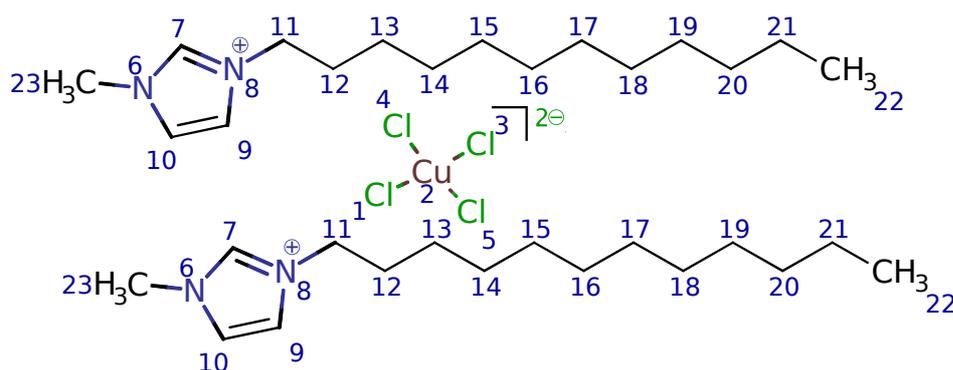


Es werden 0,75 g (2,91 mmol) C10MImCl und 0,25 g (1,45 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,96 g; 1,40 mmol) wird als orangeroter Feststoff erhalten. Ausbeute 96 %.

M = 649,2399 g/mol. DSC (10 K/min): T_m = 26,0°C onset, HRMS (ESI + in m/z): C₁₄H₂₇N₂ ber. 223,2174; gef. 223,2181.

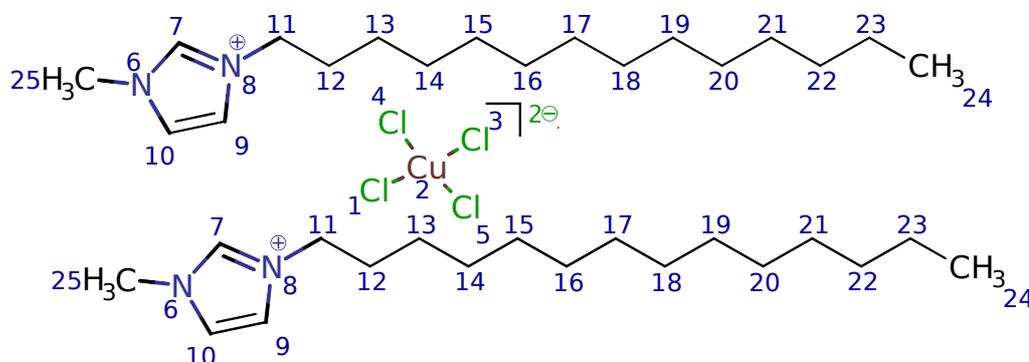
C12MIm2CuCl4

Bis-(1-dodecyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)



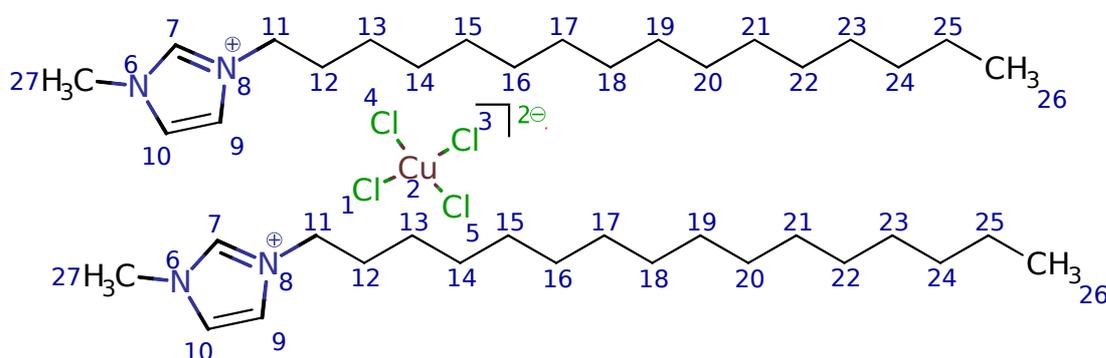
Es werden 0,77 g (2,69 mmol) C12MImCl und 0,23 g (1,34 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,97 g; 1,30 mmol) wird als orangeroter Feststoff erhalten. Ausbeute 97 %.

M = 705,3025 g/mol. DSC (10 K/min): T_m = 32,4°C onset, HRMS (ESI + in m/z): C₁₆H₃₁N₂ ber. 251,2487; gef. 251,249.

C14MIm2CuCl4**Bis-(1-methyl-3-tetradecyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)**

Es werden 0,79 g (2,50 mmol) C14MImCl und 0,21 g (1,25 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,95 g; 1,19 mmol) wird als orangeroter Feststoff erhalten. Ausbeute 95 %.

M = 761,3651 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 42,0^\circ\text{C}$ onset; $T_{\text{Phasenumwandlung}} = 72,2^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,81 (bs; 2H; H-7); 7,43 (d; $J=17,9$ Hz; 4H; H-[9,10]); 4,05 (bs; 4H; H-11); 3,78 (bs; 6H, H-25); 1,73 (bs; 4H; H-12); 1,02 - 1,21 (m; 44H; H-[13-23]); 0,67 (t; $J=5,5$ Hz; 6H; H-24). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 621, 652, 717, 741, 822, 1022, 1107, 1161, 1373, 1466, 1570, 2850, 2920, 2966, 3109, 3167$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{N}_2$ ber. 279,2795; gef. 279,2787.

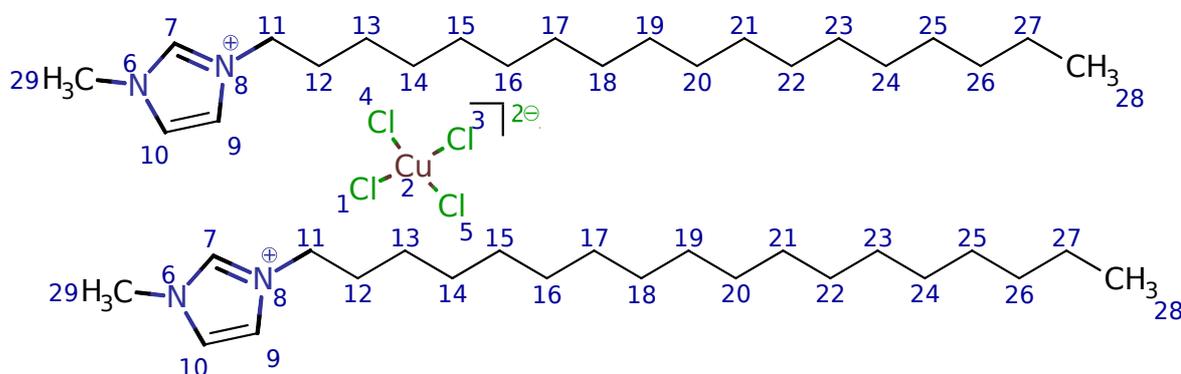
C16MIm2CuCl4:**Bis-(1-hexadecyl-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)**

Es werden 0,80 g (2,34 mmol) C16MImCl und 0,20 g (1,17 mmol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,98 g; 1,14 mmol) wird als orangeroter Feststoff erhalten. Ausbeute 0,98 %.

M = 817,4276 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 52,4^\circ\text{C}$ onset; $T_{\text{Phasenumwandlung}} = 137,8^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,79 (bs; 2H; H-7); 7,41 (d; $J=17,3$ Hz; 4H; H-[9,10]); 4,03 (bs; 4H; H-11); 3,76 (bs; 6H, H-27); 1,71 (bs; 4H; H-12); 1,00 - 1,16 (m; 52H; H-[13-25]); 0,64 (t, $J=5.5$ Hz, 6 H; H-26). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 617, 644, 717, 737, 814, 852, 1165, 1381, 1469, 1570, 2850, 2916, 2954, 3097$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{20}\text{H}_{39}\text{N}_2$ ber. 307,3113; gef. 307,3125.

C18MIm2CuCl4

Bis-(1-methyl-3-octadecyl-1H-imidazol-3-ium)tetrachloridocuprat(II)



Es werden 0,81 g (2,19 mmol) C18MImCl und 0,19 g (1,10 mol) Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat eingesetzt. Das Produkt (0,97 g; 1,06 mmol) wird als orangeroter Feststoff erhalten. Ausbeute 97 %.

M = 873,4903 g/mol. DSC (10 K/min): $T_m = 58,2^\circ\text{C}$ onset; $T_{\text{Phasenumwandlung}} = 136,1^\circ\text{C}$ onset, $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD) δ ppm 8,58 (bs; 2H; H-7); 7,24 (bs; 2H; H-10); 7,17 (bs; 2H; H-9); 4,39 (bs; 10H; H-[11,29]); 3,82 (bs; 4H; H-12); 3,55 (bs; 4H; H-13); 3,07 (bs; 4H; H-14); 1,50 (bs; 4H; H-15); 0,94 (bs; 8H; H-[16,17]); 0,83 (m; 40H; H-[18-27]); 0,39 – 0,50 (m; 6H; H-28). ATR-IR (in cm^{-1}) $\nu = 621, 717, 737, 822, 852, 991, 1107, 1165, 1469, 1570, 2850, 2916$. HRMS (ESI + in m/z): $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{N}_2$ ber. 335,3426; gef. 335,3441.

9.2.6 Präparation der Ionogelfolien

Für die Präparation der Ionogelfolien werden das Polymer PMMA und die IL im jeweiligen Zielverhältnis dosiert, sodass pro Ansatz 1 g Ionogel entsteht. Zunächst wird PMMA in 5 mL trockenem THF unter Rühren für 10 h gelöst. Zu dieser Lösung wird die IL hinzugefügt. Für ein Ionogel mit einem IL-Anteil von zum Beispiel 10 wt % (IL : PMMA = 1 : 9 Massenanteil) werden zu 0,9 g PMMA gelöst in THF 0,1 g C2MI-

ml3 (0,20 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung in eine horizontal ausgerichtete Petrischalen gegeben. Die Petrischale wird mit einer perforierten Aluminiumfolie (Durchmesser der Löcher: 1 mm) abgedeckt, sodass das Lösungsmittel langsam verdampfen kann. Die Filme werden zum Trocknen für drei Tage auf einer ebenen, horizontalen Fläche im Abzug stehen gelassen. Die resultierenden Filme lassen sich mit einem Skalpell aus der Petrischale entfernen.

Tabelle 11: Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie der elektrisch halbleitenden Ionogel-folien (Zeile 1 – 6) und ihrer Referenzmaterialien (Zeile 7 - 12).

Zeile	Ionogel	$\nu(\text{ATR-IR}) [\text{cm}^{-1}]$
1	IG10C2Mlml3	753, 878, 905, 959, 987, 1062, 1151, 1193, 1243, 1273, 1386, 1449, 1484, 1653, 1700, 1732, 2834, 2950, 2994
2	IG20C2Mlml3	742, 856, 899, 953, 1054, 1153, 1195, 1244, 1272, 1383, 1433, 1479, 1569, 1635, 1652, 1682, 1738, 2832, 2946, 2992, 3114, 3152, 3429
3	IG10C4Mlml3	751, 840, 903, 966, 989, 1056, 1144, 1187, 1236, 1272, 1380, 1425, 1479, 1723, 2355, 2836, 2948, 2989, 3326
4	IG20C4Mlml3	615, 744, 805, 837, 904, 958, 981, 1055, 1090, 1153, 1196, 1242, 1274, 1383, 1432, 1482, 1569, 1652, 1683, 1733, 2838, 2946, 2992, 3110, 3150, 3427, 3554
5	IG10C6Mlml3	751, 840, 908, 966, 984, 1061, 1152, 1193, 1242, 1274, 1380, 1449, 1484, 1569, 1569, 1698, 1732, 2950, 2994
6	IG20C6Mlml3	745, 838, 903, 959, 948, 1055, 1153, 1195, 1244, 1274, 1383, 1436, 1479, 1569, 1635, 1652, 1683, 1738, 2947, 2993, 3116, 3150, 3428
7	IG0	988, 1148, 1191, 1241, 1436, 1728, 2950, 2994
8	IG10C2Mlml	746, 840, 962, 984, 1062, 1150, 1192, 1241, 1271, 1389, 1436, 1474, 1569, 1653, 1684, 1732, 2845, 2951, 2993, 3083, 3151, 3449
9	IG10C4Mlml	750, 841, 987, 1151, 1193, 1243, 1272, 1387, 1449, 1570, 1636, 1653, 1732, 2138, 2836, 2952, 2995, 3079, 3151, 3447
10	IG10C6Mlml	751, 840, 962, 989, 1061, 1150, 1193, 1242, 1273, 1386, 1449, 1483, 1569, 1732, 2951, 2995, 3448
11	IG10I2	745, 837, 911, 962, 987, 1064, 1107, 1152, 1194, 1243, 1273, 1387, 1450, 1485, 1653, 1696, 1739, 2837, 2952, 2994, 3554
12	IG20I2	749, 841, 912, 966, 986, 1063, 1106, 1152, 1194, 1244, 1273, 1386, 1449, 1484, 1636, 1653, 1684, 1739, 2841, 2951, 2995, 3236, 3429

Für vergleichende Experimente wurden ebenso reines PMMA, elementares Iod (als I₂ benannt), sowie die entsprechenden Iodid-ILs als Ionogele präpariert. Die Zusammensetzungen der einzelnen Ionogele sind in der Tabelle 2 dargestellt.

9.2.7 Elektrospinnprozess

Durch das Elektrospinnen einer Lösung aus einer antimikrobiell aktiven ionischen Flüssigkeit und dem Polymer PMMA werden Ionogelvliese erhalten. Hierfür wird die Spritze (Durchmesser 0,8 mm, B.Braun Sterican 21Gx4 4/5 0.8 mm × 120 mm, B. Braun Melsungen AG, Melsungen, Deutschland) der horizontal ausgerichteten Elektrospinnapparatur (Abbildung 12) mit der Spinnlösung (IL und PMMA im Verhältnis 1:9 befüllt. Die Gesamtkonzentration wird in 10 g/L-Schritten im Bereich von 20 g/L – 70 g/L) variiert. IL und PMMA bilden in trockenem Aceton bis zu einer Konzentration von 70 g/L eine homogene Lösung. Höhere Konzentrationen wurden getestet aber aufgrund der Inhomogenität der Spinnlösung verworfen. Die Lösung wird mittels einer Spritzenpumpe mit einer Fördergeschwindigkeit von 0,6 mL/h kontinuierlich an die Spitze der Kanüle transportiert und dort in ein elektrisches Feld eingebracht. Das elektrische Feld resultiert aus dem Anlegen einer Hochspannung von 5 bis 25 kV (in 5 kV Schritten bei jeweils 0,01 mA) zwischen der Kanüle (Minuspol) und der gegenüberliegenden, geerdeten Sammelelektrode mit einer Fläche von 10 cm x 10 cm. Die maximale Beschleunigungsspannung ist aufgrund des Spannungsversorgungsgerätes limitiert. Die Entfernung der Kanülenspitze zum Kollektor beträgt 10 cm. Auf dieser Sammelelektrode wird eine Aluminiumfolie flächig, elektrisch leitend aufgelegt und mit Klebestreifen fixiert. Auf dieser Aluminiumfolie sammeln sich die erzeugten Spinnfäden als Ionogelvlies. Alternativ kann direkt auf metallische Gegenstände, wie SEM-Proben-träger oder andersartig geformten Sammelelektroden, gesponnen werden.

IG10C4MIm2CuCl₄: Kontaktwinkel (Wasser Millipore) $132 \pm 0,15$ °, ATR-IR (in cm⁻¹) $\nu = 623, 652, 756, 849, 1148, 1167, 1191, 1568, 1728, 2950, 2953, 2959, 2994, 3099, 3140$.

9.2.8 Analysemethoden

Im Folgenden werden die genutzten Analyseverfahren in alphabetischer Reihenfolge sowie die Spezifikationen der verwendeten Geräte vorgestellt.

ATR-IR-Spektroskopie

Die ATR-IR-Spektren werden mittels eines FTIR/Raman Thermo Nicolet 6700 Fourier-Transformation-IR-Spektroskop (NEXUS FT-IR Spektrometer, Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA) auf einem Diamantenprobenträger in einem Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} Wellenzahlen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Für die Auswertung der Spektren und ATR-Korrekturen wird die Software Omnic 8.1.11 (Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc.) genutzt.

Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie

Die dielektrischen Eigenschaften der erzeugten Polymergele mit einer Schichtdicke von 0,2 mm werden mittels der Breitband-Dielektrizitätsspektroskopie, auch als Dielektrische Relaxationsspektroskopie (DRS) bezeichnet, mit einem Novocontrol Alpha dielectric analyser verbunden mit einem Novocontrol Quatro cryo-system-Kühlsystem (NOVOCONTROL Technologies GmbH & Co. KG, Germany) bestimmt. Diese Messungen wurden durch Herrn Matthias Kollosche Arbeitskreis Angewandte Physik kondensierter Materie Prof. Gerhard durchgeführt. Die Proben werden zwischen zwei kreisförmigen Elektroden mit einem Durchmesser von 2 cm, welche mit Goldpulver zur besseren Kontaktierung bestäubt sind, gebracht. Die Proben werden im Messgerät nach Erreichen der für jeden Messschritt vorgesehen Temperatur für weitere fünf Minuten auf dieser Temperatur isotherm gehalten und anschließend in einem Bereich von 10^{-1} bis 10^7 Hz vermessen. Das Temperaturprogramm dieser Messungen beinhaltet eine stufenweise Abkühlung von Raumtemperatur auf -100°C und eine anschließenden schrittweise Erwärmung der Probe auf 80°C bevor die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Temperaturschritte haben einen Abstand von 10 K und das angelegte sinusförmige elektrische Feld wird auf 0,9 MV/m eingestellt.

DFT-Rechnungen der Bandlückenenergie

Alle periodischen Berechnungen werden mit dem Softwarepaket VASP (Version 5.4.1, 1000 eV energetischer Obergrenze und harten Potentialen) durchgeführt.^{218,219}

Um zu prüfen, ob die beobachteten Ergebnisse der Bandlückenenergien resultierend aus der UV-VIS-Spektroskopie vertrauenswürdig sind, werden einige Simulationen

basierend auf der C2MImI3-Kristallstruktur berechnet. Es werden die PBE-²²⁰ (ein Funktional nach Perdew, Burke und Ernzerhof) und die Hybrid-HSE-Funktionalen²²¹ (ein Funktional nach Heyd, Scuseria und Ernzerhof) zusammen mit D3-Streuung nach Grimme inklusive Becke-Jonson-Dämpfung genutzt.^{222–224}

Für alle Optimierungen der molekularen Kristalle, die als gute Annäherung für die ionischen Flüssigkeiten angenommen werden, wird eine ausreichend große K-Punkte-Auswahl von $2 \times 2 \times 2$ angewendet. Die berechneten Zellgrößen sind jeweils 538 \AA^2 (591 \AA^2), 749 \AA^2 (735 \AA^2) und 887 \AA^2 für C2MImI3, C4MImI3 und C6MImI3 auf der Grundlage von PBE beziehungsweise HSE (in Klammern dahinter). Für die Berechnung der Leitungsbänder werden 10 K-Punkte entlang der Symmetrielinie von Y-, X- und W-Punkte errechnet. Diese Berechnungen wurden durch Univ. Prof. Boese an der Universität Graz durchgeführt.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen werden mit dem Gerät DSC Polyma 214 (Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) mit Heiz- und Kühlraten von 10 K/min und isothermen Phasen à 10 Minuten zwischen Heizen und Kühlen in einem Stickstoffstrom durchgeführt. Der thermische Untersuchungsbereich sowie die Anzahl und Kombination der Heiz- und Kühlzyklen werden im jeweiligen experimentellen Abschnitt aufgeführt.

Für die DSC-Analysen der triiodidbasierenden ILs und IGs wird der Temperaturbereich angepasst. So werden in jedem Experiment drei Heiz- und Kühlzyklen im Bereich von -150°C bis 80°C durchgeführt.

Einkristallröntgendiffraktometrie

C2MImI3-Kristalle werden aus der Schmelze gewonnen. Der Kristall wurde auf einer Glasfaser positioniert. Die Untersuchungen wurden mittels eines Imaging Plate Diffraction System IPDS-2 (STOE) durchgeführt. Bei dieser Untersuchung wurde die MoK_α Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) bei 50 kV und 40 mA verwendet. Die Daten wurden mittels sphärischer Absorptionskorrektur durch das Programm X-Area (STOE, 2004) korrigiert. Die Struktur des Einkristalls wurde mit Hilfe des Programms SHELXS-97 gelöst. Die Verfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97 verfeinert. Die Untersuchung des Einkristalls und Bestimmung der Kristallstruktur wurden durch apl. Prof. Dr. Schilde im Arbeitskreis Anorganische Chemie Prof. Dr. Holdt durchgeführt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurden durch Frau Yasemin Linde im Arbeitskreis Organische Chemie Prof. Dr. Linker auf einem Vario EL III Elementaranalyse (Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, Deutschland) durchgeführt.

FIR-Spektroskopie

Die FIR-Spektren werden mittels eines FTIR/Raman Thermo Nicolet 6700 IR-Spektrometers (Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA) in einem Bereich von 200 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1} Wellenzahlen mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben werden mit etwa 10 mg trockenem Cäsiumiodid im Mörser vermischt und zu einer Tablette hydraulisch verpresst. Für die Auswertung der Spektren wird die Software Omnic 8.1.11 (Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA) genutzt.

Fotografie

Die fotografischen Aufnahmen der Ionogelfilme erfolgten mit einer Panasonic Lumix DMC-G70 Kamera mit einem Panasonic 30 mm f/2.8 Macro Objektiv (Modellnummer h-hs030) mit einem Stativ mit Kaiser R60 LED-Ringleuchte. Parameter der Aufnahmen: Blende 8,0; Belichtungszeit 1/250; ISO 200. Die Aufnahmen haben 2269×1532 Pixel. Dies entspricht bei 213×213 Pixel eine Abbildungsgröße von $0,5 \times 0,5$ cm.

Soweit nicht anders gekennzeichnet, sind die Fotografien dieser Arbeit durch mich angefertigt.

Gelpermeationschromatographie

Die GPC-Messungen werden an einem TSP-GPC (Thermo Separation Products (TSP) GPC, Waltham, MA, USA) durch Frau Marlies Gräwert (Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung Arbeitsgruppe Kolloidchemie Dr. Klaus Tauer / Arbeitsgruppe Responsive Soft Materials & Interfaces Dr. Zeininger) durchgeführt. Als Detektor wird ein Shorex RI-71; und als Standard PMMA (Lösungsmittel: THF; Säule: PSS/SDV-VS+10E3+10E5+10E6) verwendet.

Kontaktwinkelmessung

Statische Kontaktwinkel werden mit dem CAM 100 Kontaktwinkelmessgerät (KSV Instruments Ltd., Espoo, Finland) aufgenommen. Dafür wird eine Hamiltonspritze mit je 3,56 μL ($3,56 \pm 0,26$ mg) entionsiertem Wasser (Millipore[®], elektrischer Widerstand 18,2 m Ω , total organic carbon 2 mg/L) verwendet. Es wird ein arithmetisches Mittel von 10 Messungen zur Ermittlung eines Kontaktwinkelwertes gebildet.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen werden auf einem ESI-Q-TOFmicro (Quadrupol - Time of Flight, ESI-Q-TOF maXis [UHR-TOF MS, Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland) durchvorgenommen. Die Untersuchungen erfolgen im Arbeitskreis Analytische Chemie Prof. Dr. Möller durch Dr. Ines Starke und Sylvia Fürstenberg.

NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR Messungen werden auf Bruker Avance (Bruker Corporation, Billerica, MA, USA) Geräten mit 300 MHz und 500 MHz durch Frau Krtitschka und Herr Dr. Heydenreich im Arbeitskreis Analytische Chemie Prof. Dr. Möller durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden nach Isotopen getrennt aufgeführt. Hinter der chemischen Verschiebung des Atoms, absteigend in der Einheit ppm (engl.: parts per million) angeben, werden die Kopplungen der Atome eventuell mit Kopplungskonstante, das Integral der Signale in Äquivalenten normiert auf die aliphatische Methylgruppe, sowie die numerische Zuordnung im Molekül aufgeführt.

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Messungen werden mit einem FTIR/Raman Thermo Nicolet 6700 Fourier-Transformation-Raman-Spektrometer (Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1064$ nm (0,84 W Laserleistung) in Bosilikatglasröhrchen in einem Bereich von 20 cm^{-1} bis 200 cm^{-1} Ramanverschiebung mit einer Auflösung von 4 cm^{-1} mit je 32-Scans durchgeführt. Um ein ausgeprägteres Spektrum zu erhalten, werden die Proben direkt vor der Messung in flüssigem Stickstoff gekühlt. Für die Auswertung der Spektren wird die Software Omnic 8.1.11 (Thermo-Nicolet, Thermo Fischer Scientific Inc., Waltham, MA, USA) genutzt.

Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopkopaufnahmen werden auf einem FEI Phenom (Thermo Fisher Scientific Inc., Electron Microscopy Solutions, Waltham, MA, USA) bei 5 kV Beschleunigungsspannung angefertigt. Zur Probenpräparation werden die Ionogelvliese auf Probenhalter, welche mit einer Kohlenstoffklebefolie bestückt sind, aufgebracht, leicht angedrückt und überschüssige Fasern mit einem Stickstoffstrom entfernt. Die SEM-Aufnahmen werden ohne vorheriges Sputtern oder Kohlenstoffbeschichten vermessen.

Reflexions-UV-VIS-Spektroskopie

Die Experimente werden mit einem Lambda 950 UV/Vis-Spektrometer (Perkin Elmer), das mit Praying Mantis Diffuse Reflection Accessory (Harrick Scientific Products Inc., NY, USA) ausgestattet ist, in einem spektralen Bereich von 250 - 1000 nm durchgeführt. Der Probenhalter wird mit TiO₂-Pulver gefüllt und die Oberfläche sorgfältig geglättet. Das TiO₂-Pulver wird auch für die Kalibrierung dieser Methode verwendet. Anschließend werden die Proben direkt auf die Titandioxidoberfläche aufgebracht und in die Pulveroberfläche gedrückt, bis die Fläche wieder die selbe Höhe und eine gleichmäßige Oberfläche hat. Für die Analyse werden die Proben in TiO₂-Pulver in einem Mörser so weit verdünnt, bis die minimale Transmission der Proben im Messbereich $\geq 30\%$ beträgt.¹³² Die Auswertung der Spektren erfolgt mit der Software PerkinElmer UV WinLab Version 6.0.3.0730 (PerkinElmer Inc.).

Rotationsbeschichtung

Die Beschichtung von Glasplatten erfolgt mit dem Gerät WS-650MZ-23NPP/LITE (Laurell Technologies Corporation, North Wales PA, USA) durch Herrn Matthias Kollosche im Arbeitskreis Angewandte Physik kondensierter Materie Prof. Gerhard. Die Glasplatten (Kalk-Soda-Glas; Abmessung 10 cm x 10 cm, Dicke 3 mm) werden zuvor mit Aceton gereinigt und für 15 Minuten getrocknet. Anschließend wird die Glasplatte mittig im Gerät platziert und mittels Unterdruck fixiert. Für die Rotationsbeschichtung wird die im Wasserbad auf 50°C erwärmte IL C2MImI3 mit einer Glaspipette zentral auf die mit 3000 Umdrehungen pro Sekunde rotierende Glasscheibe aufgetragen. Nach dem Auftragen und Beschichten wird die IL unter Rotation für

etwa 10 Minuten abkühlen gelassen. Die Schichtdicke der IL beträgt 0,2 mm und wird durch Interferenzmessung mittels Weißlichtinterferenzmikroskop bestimmt.

Simulation der Elektronendichteverteilung

Die periodischen Berechnungen werden mit dem Softwarepaket VASP (Version 5.2.12) 2), unter Verwendung des PBE Funktionals in einem Monkhorst-Pack-Gitter der Dimension 7x7x7 durchgeführt.¹⁷⁴ Eine Korrektur der Van-der-Waals Wechselwirkungen wird mit dem D2-Verfahren von Grimme vorgenommen.²²⁵ Als Energie-Obergrenze wird der Standardwert (450 eV) verwendet. Diese Simulationen wurden durch Rainer Neumann aus dem Arbeitskreis Theoretische Chemie Prof. Saalfrank vorgenommen.

Thermogravimetrische Analyse

Die Thermogravimetrische Analyse wird mit der TG 209 F1 und TG 209 F1 IrisR (beide Netzsch Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland) mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Quarztiegel durchgeführt. Die umgebende gasförmige Phase ist an der jeweiligen Stelle angegeben. Es werden entweder Stickstoff oder synthetische Luft, bestehend aus 25% Sauerstoff und 75 % Stickstoff, verwendet.

Weißlichtinterferenzmikroskopie

Mikroskopische und interferenzmikroskopische Aufnahmen werden mit dem Zygo NewView 7100 (Lambda Photometrics Ltd., Hertfordshire United Kingdom) durch Herrn Matthias Kolloosche im Arbeitskreis Angewandte Physik kondensierter Materie Prof. Gerhard angefertigt. Die Aufnahmen entstehen unter 20-facher Vergrößerung mit einer Polarisation von 90°.

Weitwinkelröntgenstreuungsmessungen

Die WAXS-Messungen wurden an einem PANalytical (EMPYREAN) Pulver-Röntgen-Diffraktometer im Film-Transmissionsmodus durch Frau Dr. Günter im Arbeitskreis Mineralogie Prof. Dr. Wilke durchgeführt. Das Gerät wird mit einem fokussierten Röntgenspiegel für Cu-Strahlung ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$) bei 40 kV Betriebsspannung und 40 mA Stromstärke betrieben. Die entstehenden Signale werden mit einem PIXcel1D-Detektor über einen 2θ -Bereich von 2-70° mit einer Schrittgröße von 0,0131° bei 1700 Sekunden pro Schritt detektiert. Die Probenpulver und Hybridmaterialfilme werden zwischen Kapton®-Filmen (Polyimid-Film, Gauge 7,5 μm , Chemplex Indus-

tries Inc.) in dem Probenhalter platziert. Der Probenteller rotiert mit einer Umdrehung pro Sekunde.

9.3 Genutzte Software

Die Recherche zur Häufigkeit von Publikationen mit bestimmten Stichworten in Abhängig ihrer jährlich auftretenden Anzahl erfolgt über das Internetportal Scifinder (<http://scifinder.cas.org>) des Chemical Abstracts Service der American Chemical Society am 21.04.2020. Die Suchworte sind: „ionic“, „liquid“, „semiconductor“ und „intrinsic“. Sie werden an den jeweiligen Passagen im Text angegeben und beziehen sich auf alle Publikationen, welche gemäß der Suchsoftware in den Kontext der jeweiligen Suchbegriffe passen.

Es folgt eine Auflistung der verwendeten Software, welche nicht entsprechenden Messgeräten zuzuordnen ist.

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Programm LibreOffice Version 5.1.6.2 erstellt.

Die Daten wurden mit dem Programm Origin Version OriginPro 2021 visualisiert.

Die Literatur wurde mit dem Programm Mendeley Desktop Version 1.19.8 verwaltet.

Die Darstellungen der Molekülstrukturen und die Berechnung der räumlichen Struktur der Moleküle erfolgte mit der Software MarvinSketch Version 16.2.8.0 2016 ChemAxon (www.chemaxon.com).

Die kristallografischen Daten wurden mit dem Programm Mercury 3.8 (Build RC2) verarbeitet.

Die Auswertung der Kernspinresonanzuntersuchungen erfolgte mit der Software ACD/Processor Academic Edition Release 12.00 Version 12.01 (www.acdlabs.com).

Die massenspektrometrischen Analysen wurden durch die Software MMass, Version 5.5.0 unterstützt.²²⁶

Die Erstellung von Vektorgrafiken als auch die Bestimmung der Dicke der Ionogelvliefasern erfolgte mit dem Programm Inkscape Version 0.91 r13725.

10 Literaturverzeichnis

1. Marr, P. C. & Marr, A. C. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. *Green Chem.* 105–128 (2016). doi:10.1039/c5gc02277k
2. Zhong, Y., Nguyen, G. T. M., Plesse, C., Vidal, F. & Jager, E. W. H. Tailorable, 3D structured and micro-patternable ionogels for flexible and stretchable electrochemical devices. *J. Mater. Chem. C* **7**, 256–266 (2019).
3. Zhong, Y., Nguyen, G. T. M., Plesse, C., Vidal, F. & Jager, E. W. H. Highly Conductive, Photolithographically Patternable Ionogels for Flexible and Stretchable Electrochemical Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 21601–21611 (2018).
4. Correia, D. M. *et al.* Ionic Liquid–Polymer Composites: A New Platform for Multifunctional Applications. *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1909736 (2020).
5. Sun, J. *et al.* A transparent, stretchable, stable, self-adhesive ionogel-based strain sensor for human motion monitoring. *J. Mater. Chem. C* **7**, 11244–11250 (2019).
6. Zhang, L. *et al.* Overview of Ionogels in Flexible Electronics. *Chem. Rec.* **20**, 948–967 (2020).
7. Fraser, K. J. *et al.* Wearable electrochemical sensors for monitoring performance athletes. in (eds. Shinar, R. & Kymissis, I.) 81180C (2011). doi:10.1117/12.895109
8. Nicosia, A. *et al.* Air filtration and antimicrobial capabilities of electrospun PLA/PHB containing ionic liquid. *Sep. Purif. Technol.* **154**, 154–160 (2015).
9. Le Bideau, J., Viau, L. & Vioux, A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 907–925 (2011).
10. Plechkova, N. V. & Seddon, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123–150 (2008).
11. Wasserscheid, P. & Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002). doi:10.1002/3527600701
12. Welton, T. Ionic liquids: a brief history. *Biophys. Rev.* **10**, 691–706 (2018).
13. De Vreese, P., Haerens, K., Matthijs, E. & Binnemans, K. Redox reference systems in ionic liquids. *Electrochim. Acta* **76**, 242–248 (2012).
14. Vanhoutte, G., Hojniak, S. D., Bardé, F., Binnemans, K. & Fransaer, J. Fluorine-functionalized ionic liquids with high oxygen solubility. *RSC Adv.* **8**, 4525–4530 (2018).

15. Ghasemian Lemraski, E. & Pouyanfar, Z. Surface Tension Prediction of Ionic Liquid Binary Solutions. *J. Chem. Eng. Data* **59**, 3982–3987 (2014).
16. Rogers, R. D. & Seddon, K. R. Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science (80-.)*. **302**, 792 LP – 793 (2003).
17. Lodge, T. P. MATERIALS SCIENCE: A Unique Platform for Materials Design. *Science (80-.)*. **321**, 50–51 (2008).
18. Alemán, J. V. *et al.* Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007). *Pure Appl. Chem.* **79**, 1801–1829 (2007).
19. IUPAC. gel. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* **1801**, 2600 (IUPAC, 2014).
20. Maršavelski, A. *et al.* Supramolecular Ionic-Liquid Gels with High Ionic Conductivity. *Chem. - A Eur. J.* **21**, 12121–12128 (2015).
21. Vioux, A., Viau, L., Volland, S. & Le Bideau, J. Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *Comptes Rendus Chim.* **13**, 242–255 (2010).
22. Lunstroot, K. *et al.* Luminescent Ionogels Based on Europium-Doped Ionic Liquids Confined within Silica-Derived Networks. *Chem. Mater.* **18**, 5711–5715 (2006).
23. Czakler, M., Litschauer, M., Föttinger, K., Peterlik, H. & Neouze, M.-A. Photoluminescence as Complementary Evidence for Short-Range Order in Ionic Silica Nanoparticle Networks. *J. Phys. Chem. C* **114**, 21342–21347 (2010).
24. Xie, Z.-L. *et al.* A transparent, flexible, ion conductive, and luminescent PMMA ionogel based on a Pt/Eu bimetallic complex and the ionic liquid [Bmim][N(Tf)₂]. *J. Mater. Chem.* **22**, 8110 (2012).
25. Benito-Lopez, F. *et al.* Ionogel-based light-actuated valves for controlling liquid flow in micro-fluidic manifolds. *Lab Chip* **10**, 195–201 (2010).
26. Xie, Z.-L. *et al.* Transparent, flexible, and paramagnetic ionogels based on PMMA and the iron-based ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate(iii) [Bmim][FeCl₄]. *J. Mater. Chem.* **20**, 9543 (2010).
27. Ziółkowski, B. *et al.* Magnetic Ionogels (MagIGs) Based on Iron Oxide Nanoparticles, Poly(N -isopropylacrylamide), and the Ionic Liquid Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Dicyanamide. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5245–5251 (2012).

28. Delahaye, E. *et al.* Silica ionogels for proton transport. *J. Mater. Chem.* **22**, 17140 (2012).
29. Echelmeyer, T., Meyer, H. W. & van Wüllen, L. Novel Ternary Composite Electrolytes: Li Ion Conducting Ionic Liquids in Silica Glass. *Chem. Mater.* **21**, 2280–2285 (2009).
30. Henmi, M. *et al.* Self-Organized Liquid-Crystalline Nanostructured Membranes for Water Treatment: Selective Permeation of Ions. *Adv. Mater.* **24**, 2238–2241 (2012).
31. Visentin, A. F. & Panzer, M. J. Poly(Ethylene Glycol) Diacrylate-Supported Ionogels with Consistent Capacitive Behavior and Tunable Elastic Response. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2836–2839 (2012).
32. Kavanagh, A., Byrne, R., Diamond, D. & Fraser, K. J. Stimuli Responsive Ionogels for Sensing Applications—An Overview. *Membranes (Basel)*. **2**, 16–39 (2012).
33. Siemann, U. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. in *Scattering Methods and the Properties of Polymer Materials* 1–14 (Springer Berlin Heidelberg, 2005). doi:10.1007/b107336
34. SCHEUERMANN, G., SIEMANN, U. & KÜBLER, S. Hauchdünn und spannungsfrei. *Kunststoffe* 85–87 (2013).
35. Stoyanov, H., Kollosche, M., Risse, S., Waché, R. & Kofod, G. Soft Conductive Elastomer Materials for Stretchable Electronics and Voltage Controlled Artificial Muscles. *Adv. Mater.* 1–6 (2012). doi:10.1002/adma.201202728
36. Formhals, A. US1975504 (A) - Process and apparatus for preparing artificial threads. (1934).
37. Taubert, A. Electrospinning of Ionogels: Current Status and Future Perspectives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1148–1159 (2015).
38. Kramer, A. *et al.* Infektiologische Bedeutung von Raumluftechnischen Anlagen (RLTA) in Operations- und Eingriffsräumen. *Zentralbl. Chir.* **135**, 11–17 (2010).
39. Häfner, H. & Lemmen, S. W. Durch Luft übertragbare Erkrankungen. in *Praktische Krankenhaushygiene und Umweltschutz* 99–106 (Springer-Verlag, 2006). doi:10.1007/3-540-34525-6_9
40. Qin, X.-H. & Wang, S.-Y. Filtration properties of electrospinning nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **102**, 1285–1290 (2006).
41. Lala, N. L. *et al.* Fabrication of nanofibers with antimicrobial functionality used as filters: protection against bacterial contaminants. *Biotechnol. Bioeng.* **97**, 1357–1365 (2007).

42. Pendleton, J. N. & Gilmore, B. F. The antimicrobial potential of ionic liquids: A source of chemical diversity for infection and biofilm control. *Int. J. Antimicrob. Agents* **46**, 131–139 (2015).
43. Ramsay, W. XXXIV. On picoline and its derivatives. *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **2**, 269–281 (1876).
44. Gabriel, S. & Weiner, J. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **21**, 2669–2679 (1888).
45. Walden, P. Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg.* **8**, 405–422 (1914).
46. Hurley, F. H. Electrodeposition of Aluminum Patent US2446331A. (1944).
47. Hurley, F. H. Electrodeposition of Aluminium Patent US2446349. (1944).
48. Mudring, A.-V. & Tang, S. Ionic Liquids for Lanthanide and Actinide Chemistry. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2569–2581 (2010).
49. Boon, J. A., Levisky, J. A., Pflug, J. L. & Wilkes, J. S. Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem.* **51**, 480–483 (1986).
50. Wilkes, J. S. & Zaworotko, M. J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 965 (1992). doi:10.1039/c39920000965
51. Welton, T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **248**, 2459–2477 (2004).
52. Vega, L. F., Vilaseca, O., Llovel, F. & Andreu, J. S. Modeling ionic liquids and the solubility of gases in them: Recent advances and perspectives. *Fluid Phase Equilib.* **294**, 15–30 (2010).
53. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **99**, 2071–2084 (1999).
54. Maase, M. Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten. *Chemie unserer Zeit* **38**, 434–435 (2004).
55. Maase, M. Industrial Applications of Ionic Liquids. in *Ionic Liquids in Synthesis* 663–687 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA). doi:10.1002/9783527621194.ch9
56. Dupont, J. & Suarez, P. A. Z. Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2441 (2006).
57. Smiglak, M. *et al.* Ionic Liquids Based on Azolate Anions. *Chem. - A Eur. J.* **16**, 1572–1584 (2010).

58. Anderson, J. L., Ding, J., Welton, T. & Armstrong, D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14247–14254 (2002).
59. Dupont, J., de Souza, R. F. & Suarez, P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis. *Chem. Rev.* **102**, 3667–3692 (2002).
60. Kirchner, B. *Ionic Liquids*. **290**, (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
61. Estager, J., Holbrey, J. D. & Swadźba-Kwaśny, M. Halometallate ionic liquids – revisited. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 847–886 (2014).
62. IUPAC. polymer gel. in *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (eds. Nič, M., Jiráť, J., Kořata, B., Jenkins, A. & McNaught, A.) **1801**, 7187 (IUPAC, 2009).
63. Sahrash, R., Siddiqa, A., Razzaq, H., Iqbal, T. & Qaisar, S. PVDF based ionogels: applications towards electrochemical devices and membrane separation processes. *Heliyon* **4**, e00847 (2018).
64. Andrzejewska, E., Marcinkowska, A. & Zgrzeba, A. Ionogels – materials containing immobilized ionic liquids. *Polimery* **62**, 344–352 (2017).
65. Lee, J. & Aida, T. “Bucky gels” for tailoring electroactive materials and devices: the composites of carbon materials with ionic liquids. *Chem. Commun.* **47**, 6757 (2011).
66. Vioux, A. & Coasne, B. From Ionogels to Biredox Ionic Liquids: Some Emerging Opportunities for Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1700883 (2017).
67. Ueki, T. & Watanabe, M. Macromolecules in Ionic Liquids: Progress, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules* **41**, 3739–3749 (2008).
68. Akyazi, T. *et al.* Manipulation of fluid flow direction in microfluidic paper-based analytical devices with an ionogel negative passive pump. *Sensors Actuators B Chem.* **247**, 114–123 (2017).
69. Curto, V. F. *et al.* Real-time sweat pH monitoring based on a wearable chemical barcode micro-fluidic platform incorporating ionic liquids. *Sensors Actuators B Chem.* **171–172**, 1327–1334 (2012).
70. Khodagholy, D. *et al.* Organic electrochemical transistor incorporating an ionogel as a solid state electrolyte for lactate sensing. *J. Mater. Chem.* **22**, 4440 (2012).
71. Zehbe, K. *et al.* Ionogels Based on Poly(methyl methacrylate) and Metal-Containing Ionic Liquids: Correlation between Structure and Mechanical and Electrical Properties. *Int. J. Mol. Sci.* **17**, (2016).

72. Horowitz, A. I. & Panzer, M. J. High-performance, mechanically compliant silica-based ionogels for electrical energy storage applications. *J. Mater. Chem.* **22**, 16534 (2012).
73. Chang, L. *et al.* Ionogel/Copper Grid Composites for High-Performance, Ultra-Stable Flexible Transparent Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 29010–29018 (2018).
74. Seki, S. *et al.* Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on the Matrix Polymers and Incorporated Salts. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3886–3892 (2005).
75. Watanabe, M. *et al.* Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem. Rev.* **117**, 7190–7239 (2017).
76. Bagdahn, C. & Taubert, A. Ionogel Fiber Mats: Functional Materials via Electrospinning of PMMA and the Ionic Liquid Bis(1-butyl-3-methylimidazolium) Tetrachloridocuprate(II), [Bmim]₂[CuCl₄]. *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **68**, 1163–1171 (2013).
77. Aydogdu, S. *et al.* Optical CO₂ Sensing with Ionic Liquid Doped Electrospun Nanofibers. *J. Fluoresc.* **21**, 607–613 (2011).
78. Kang, E., Kim, M., Oh, J. S., Park, D. W. & Shim, S. E. Electrospun BMIMPF₆/nylon 6,6 nanofiber chemiresistors as organic vapour sensors. *Macromol. Res.* **20**, 372–378 (2012).
79. Chinnappan, A., Kim, H. & Hwang, I. T. An efficient and recyclable PVDF-IL nanofiber composite for the reduction of functionalized carbonyl compounds. *Chem. Eng. J.* **191**, 451–456 (2012).
80. Chinnappan, A., Kang, H.-C. & Kim, H. Preparation of PVDF nanofiber composites for hydrogen generation from sodium borohydride. *Energy* **36**, 755–759 (2011).
81. Shin, J. Y., Yamada, S. A. & Fayer, M. D. Carbon Dioxide in a Supported Ionic Liquid Membrane: Structural and Rotational Dynamics Measured with 2D IR and Pump–Probe Experiments. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 11222–11232 (2017).
82. Chen, S., Li, J., Zhu, Y. & Su, S. Roles of anion of polyoxometalate-based ionic liquids in properties of intumescent flame retardant polypropylene. *RSC Adv.* **4**, 32902 (2014).
83. Lu, N., Lu, C., Yang, S. & Rogers, J. Highly Sensitive Skin-Mountable Strain Gauges Based Entirely on Elastomers. *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4044–4050 (2012).

84. Xie, Z.-L., Huang, X. & Taubert, A. Dyelonogels: Proton-Responsive Ionogels Based on a Dye-Ionic Liquid Exhibiting Reversible Color Change. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2837–2843 (2014).
85. K.P, S. H., Thayyil, M. S., Deshpande, S. ., T.V, J. & Kolte, J. Development of ion conducting ionic liquid-based gel polymer electrolyte membrane PMMA/BMPyr.TFSI - With improved electrical, optical, thermal and structural properties. *Solid State Ionics* **310**, 166–175 (2017).
86. Kopitzki, K. & Herzog, P. *Einführung in die Festkörperphysik*. (Springer Berlin Heidelberg, 2017). doi:10.1007/978-3-662-53578-3
87. Riedel, E. & Janiak, C. *Anorganische Chemie*. (de Gruyter, 2007).
88. Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Phys.* **52**, 555–600 (1929).
89. *Chemie*. (Georg Thieme Verlag, 2015). doi:10.1055/b-003-125838
90. Stiny, L. *Aktive elektronische Bauelemente*. (Springer Fachmedien Wiesbaden, 2019). doi:10.1007/978-3-658-24752-2
91. Baekeland, L. H. Patent US942699A Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde. (1907).
92. Koßmehl, G. Startschuss für das Kunststoffzeitalter. *Nachrichten aus der Chemie* **57**, 1090–1092 (2009).
93. Seymour, R. B. History of the Development and Growth of Thermosetting Polymers. *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **15**, 1165–1171 (1981).
94. Tipler, P. A. & Mosca, G. Elektrische Eigenschaften von Festkörpern. in *Physik: für Wissenschaftler und Ingenieure* (ed. Wagner, J.) 1287–1316 (Springer Berlin Heidelberg, 2015). doi:10.1007/978-3-642-54166-7_37
95. Braun, F. Über die Stromleitung durch Schwefelmetalle. *Pogg. Ann.* **153**, 556 (1874).
96. Schottky, W. Halbleitertheorie der Sperrschicht. *Naturwissenschaften* **26**, 843–843 (1938).
97. O'Donnell, K. P. & Chen, X. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2924–2926 (1991).
98. Voss, L. *et al.* LIQUID SEMICONDUCTOR-HALOGEN BASED ELECTRONICS. (2018).
99. Enderby, J. E. & Barnes, A. C. Liquid semiconductors. *Reports Prog. Phys.* **53**, 85–179 (1990).

100. BUNDGAARD, E. & KREBS, F. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 954–985 (2007).
101. PETERSEN, M., HAGEMANN, O., NIELSEN, K., JORGENSEN, M. & KREBS, F. Low band gap poly-thienopyrazines for solar cells—Introducing the 11-thia-9,13-diaza-cyclopenta[b]triphenylenes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **91**, 996–1009 (2007).
102. Shichiri, T., Suezaki, M. & Inoue, T. Three-Layer Organic Solar Cell. *Chem. Lett.* **21**, 1717–1720 (1992).
103. Brütting, W. & Rieß, W. Grundlagen der organischen Halbleiter. *Phys. J.* **7**, 33 (2008).
104. Katz, H. E., Bao, Z. & Gilat, S. L. Synthetic Chemistry for Ultrapure, Processable, and High-Mobility Organic Transistor Semiconductors. *Acc. Chem. Res.* **34**, 359–369 (2001).
105. Lanning, B. & Martin, D. Survey of Current and Next Generation Space Power Technologies. in *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit, San Diego, 26-29 June 06, CA.* 1–17 (2006).
106. Wacharasindhu, T., Kwon, J. W., Meier, D. E. & Robertson, J. D. Radioisotope microbattery based on liquid semiconductor. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 014103 (2009).
107. Wacharasindhu, T. & Wan Kwon, J. LIQUID SEMICONDUCTOR DIODE AS A THERMAL HARVESTER FOR HIGH TEMPERATURE APPLICATIONS. (2018).
108. Meier, D. E., Garnov, A. Y., Robertson, J. D., Kwon, J. W. & Wacharasindhu, T. Production of ³⁵S for a liquid semiconductor betavoltaic. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **282**, 271–274 (2009).
109. Voss, L. *Room-Temperature Liquid Semiconductors (16-FS-038)*. (2016).
110. Hensel, F. Liquid Metals and Liquid Semiconductors. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **19**, 593–606 (1980).
111. Heller, A. & Miller, B. LIQUID-SEMICONDUCTOR JUNCTION PHOTOCELLS. (1978).
112. GUARDIOLA SALMERÓN, C., LOZANO FANTOBA, M., FLETA CORRAL, C., PELLEGRINI, G. & QUIRION, D. LIQUID-SEMICONDUCTOR NEUTRON DETECTOR. (2015).
113. Kim, K.-H., Park, M.-J. & Kim, J.-H. Crack-Assisted Charge Injection into Solvent-Free Liquid Organic Semiconductors via Local Electric Field Enhancement. *Materials (Basel)*. **13**, 3349 (2020).

114. Brazhkin, V. ., Popova, S. . & Voloshin, R. . Pressure–temperature phase diagram of molten elements: selenium, sulfur and iodine. *Phys. B Condens. Matter* **265**, 64–71 (1999).
115. Tamate, R. *et al.* Self-Healing Micellar Ion Gels Based on Multiple Hydrogen Bonding. *Adv. Mater.* **30**, 1802792 (2018).
116. Oh, J. Y. *et al.* Intrinsically stretchable and healable semiconducting polymer for organic transistors. *Nature* **539**, 411 (2016).
117. Sajid, I. H. *et al.* Synthesis and characterization of novel p-type chemically cross-linked ionogels with high ionic seebeck coefficient for low-grade heat harvesting. *Electrochim. Acta* **320**, 134575 (2019).
118. Atallah, T. L., Gustafsson, M. V., Schmidt, E., Frisbie, C. D. & Zhu, X.-Y. Charge Saturation and Intrinsic Doping in Electrolyte-Gated Organic Semiconductors. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 4840–4844 (2015).
119. Zhang, D., Yang, J., Bao, S., Wu, Q. & Wang, Q. Semiconductor nanoparticle-based hydrogels prepared via self-initiated polymerization under sunlight, even visible light. *Sci. Rep.* **3**, 1399 (2013).
120. Panniello, A. *et al.* Semiconductor nanocrystals dispersed in imidazolium-based ionic liquids: a spectroscopic and morphological investigation. *J. Nanoparticle Res.* **15**, 1567 (2013).
121. Borisenko, N. Electrodeposition of Semiconductors in Ionic Liquids. in *Electrochemistry in Ionic Liquids* 359–382 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-15132-8_12
122. Biswas, K. *et al.* Synthesis in Ionic Liquids: [Bi₂Te₂Br](AlCl₄), a Direct Gap Semiconductor with a Cationic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 14760–14762 (2010).
123. Foelske, A. & Sauer, M. Probing the ionic liquid/semiconductor interfaces over macroscopic distances using X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochim. Acta* **319**, 456–461 (2019).
124. Atallah, T. L. Spectroscopy of Charge Carriers at Ionic Liquid/Semiconductor Interfaces. (Columbia University in the City of New York, 2017). doi:10.7916/D86W9PFC
125. Paulsen, B. D. & Frisbie, C. D. Dependence of Conductivity on Charge Density and Electrochemical Potential in Polymer Semiconductors Gated with Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. C* **116**, 3132–3141 (2012).
126. Shi, W., Ye, J., Checkelsky, J. G., Terakura, C. & Iwasa, Y. Transport Properties of Polymer Semiconductor Controlled by Ionic Liquid as a Gate Dielectric and a Pressure Medium. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2005–2012 (2014).

127. He, Y., Xu, X.-Q., Lv, S., Liao, H. & Wang, Y. Dark Ionic Liquid for Flexible Optoelectronics. *Langmuir* **35**, 1192–1198 (2019).
128. Wood, D. L. & Tauc, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. *Phys. Rev. B* **5**, 3144–3151 (1972).
129. Kubelka, P. & Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931).
130. Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials. Part I. *J. Opt. Soc. Am.* **38**, 448–457 (1948).
131. Pinatti, I. M. *et al.* Structural and photoluminescence properties of Eu 3+ doped α -Ag₂WO₄ synthesized by the green coprecipitation methodology. *Dalt. Trans.* **44**, 17673–17685 (2015).
132. Kortüm, G. & Oelkrug, D. Über den Streukoeffizienten der Kubelka-Munk-Theorie. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **19**, (1964).
133. Egorova, K. S., Gordeev, E. G. & Ananikov, V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine. *Chem. Rev.* **117**, 7132–7189 (2017).
134. Docherty, K. M. & Kulpa, Jr., C. F. Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids. *Green Chem.* **7**, 185 (2005).
135. Pernak, J., Goc, I. & Mirska, I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion. *Green Chem.* **6**, 323 (2004).
136. Coleman, D., Špulák, M., Garcia, M. T. & Gathergood, N. Antimicrobial toxicity studies of ionic liquids leading to a 'hit' MRSA selective antibacterial imidazolium salt. *Green Chem.* **14**, 1350 (2012).
137. Ventura, S. P. M. *et al.* Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids from Mandelic Acid Derivatives: Synthesis and Bacteria and Algae Toxicity Evaluation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **1**, 393–402 (2013).
138. Ventura, S. P. M. *et al.* Designing ionic liquids: the chemical structure role in the toxicity. *Ecotoxicology* **22**, 1–12 (2013).
139. Gilmore, B. F. *et al.* Enhanced antimicrobial activities of 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids based on silver or copper containing anions. *New J. Chem.* **37**, 873 (2013).
140. Berger, T. J., Spadaro, J. A., Bierman, R., Chapin, S. E. & Becker, R. O. Antifungal Properties of Electrically Generated Metallic Ions. *Antimicrob. Agents Chemother.* **10**, 856–860 (1976).

141. Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A. & Hussey, C. L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* **21**, 1263–1264 (1982).
142. Taubert, A. Heavy Elements in Ionic Liquids. in *Ionic Liquids* (ed. Kirchner, B.) 127–159 (Springer Berlin Heidelberg, 2009). doi:10.1007/128_2008_34
143. Peppel, T. *et al.* Niedrigviskose paramagnetische ionische Flüssigkeiten mit zweifach negativ geladenen [Co(NCS)₄]²⁻-Ionen. *Angew. Chemie* **122**, 7270–7274 (2010).
144. Binnemans, K. Ionic Liquid Crystals. *Chem. Rev.* **105**, 4148–4204 (2005).
145. Martin, J. D. & Leafblad, B. R. The Hydrogen-Bonded Framework of the First Anti-Zeotype: [(H₂NEt₂)₂]₂(CuCl₄)[AlCl₄]. *Angew. Chemie Int. Ed.* **37**, 3318–3320 (1998).
146. Parshall, G. W. Catalysis in molten salt media. *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8716–8719 (1972).
147. Ahmed, E., Köhler, D. & Ruck, M. Room-Temperature Synthesis of Bismuth Clusters in Ionic Liquids and Crystal Growth of Bi₅(AlCl₄)₃. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **635**, 297–300 (2009).
148. Taubert, A., Palivan, C., Casse, O., Gozzo, F. & Schmitt, B. Ionic Liquid-Crystal Precursors (ILCPs) for CuCl Platelets: The Origin of the Exothermic Peak in the DSC Curves. *J. Phys. Chem. C* **111**, 4077–4082 (2007).
149. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L. & Rasheed, R. K. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts. *Chem. - A Eur. J.* **10**, 3769–3774 (2004).
150. Brooks, N. R. *et al.* Copper(I)-Containing Ionic Liquids for High-Rate Electrodeposition. *Chem. - A Eur. J.* **17**, 5054–5059 (2011).
151. Abai, M. *et al.* An ionic liquid process for mercury removal from natural gas. *Dalt. Trans.* **44**, 8617–8624 (2015).
152. Ramasamy, M. & Lee, J. Recent Nanotechnology Approaches for Prevention and Treatment of Biofilm-Associated Infections on Medical Devices. *Biomed Res. Int.* **2016**, 1–17 (2016).
153. Hodyna, D. *et al.* Antibacterial Activity of Imidazolium-Based Ionic Liquids Investigated by QSAR Modeling and Experimental Studies. *Chem. Biol. Drug Des.* **88**, 422–433 (2016).
154. Zheng, Z. *et al.* Structure–Antibacterial Activity Relationships of Imidazolium-Type Ionic Liquid Monomers, Poly(ionic liquids) and Poly(ionic liquid)

- Membranes: Effect of Alkyl Chain Length and Cations. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12684–12692 (2016).
155. Zheng, Z. *et al.* Metal-Containing Poly(ionic liquid) Membranes for Antibacterial Applications. *ACS Biomater. Sci. Eng.* **3**, 922–928 (2017).
156. Singh, G. *et al.* Gelatin-Based Highly Stretchable, Self-Healing, Conducting, Multiadhesive, and Antimicrobial Ionogels Embedded with Ag₂O Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, 6568–6577 (2017).
157. Mehta, M. J. & Kumar, A. Ionic Liquid Assisted Gelatin Films: Green, UV Shielding, Antioxidant, and Antibacterial Food Packaging Materials. *ACS Sustain. Chem. Eng.* acssuschemeng.9b00423 (2019).
doi:10.1021/acssuschemeng.9b00423
158. Zeng, J. *et al.* Poly(vinyl alcohol) Nanofibers by Electrospinning as a Protein Delivery System and the Retardation of Enzyme Release by Additional Polymer Coatings. *Biomacromolecules* **6**, 1484–1488 (2005).
159. Taylor, G. Disintegration of Water Drops in an Electric Field. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **280**, 383–397 (1964).
160. Garg, K. & Bowlin, G. L. Electrospinning jets and nanofibrous structures. *Biomicrofluidics* **5**, 013403 (2011).
161. Kacmaz, S. *et al.* Sub-nanomolar sensing of ionic mercury with polymeric electrospun nanofibers. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 547–552 (2012).
162. Kacmaz, S. *et al.* Selective sensing of Fe³⁺ at pico-molar level with ethyl cellulose based electrospun nanofibers. *React. Funct. Polym.* **73**, 674–682 (2013).
163. Ongun, M. Z. *et al.* Determination of Hg(II) at sub-nanomolar levels: A comparative study with nanofibrous materials and continuous thin films. *Sensors Actuators B Chem.* **181**, 244–250 (2013).
164. Kim, M.-J., Kang, E.-S., Park, D.-W., Shim, B.-S. & Shim, S.-E. Ionic Liquid/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Nanofibers as Chemiresistor for Alcohol Vapours. *Bull. Korean Chem. Soc.* **33**, 2867–2872 (2012).
165. Liu, Y., Wang, D., Huang, J., Hou, H. & You, T. Highly sensitive composite electrode based on electrospun carbon nanofibers and ionic liquid. *Electrochem. commun.* **12**, 1108–1111 (2010).
166. Pimenta, A. F. R. *et al.* Electrospinning of Ion Jelly fibers. *Mater. Lett.* **83**, 161–164 (2012).

167. Yee, W. A. *et al.* Supercritical Carbon Dioxide-Treated Electrospun Poly(vinylidene fluoride) Nanofibrous Membranes: Morphology, Structures and Properties as an Ionic-Liquid Host. *Macromol. Rapid Commun.* **31**, 1779–1784 (2010).
168. Cheruvally, G. *et al.* Electrospun polymer membrane activated with room temperature ionic liquid: Novel polymer electrolytes for lithium batteries. *J. Power Sources* **172**, 863–869 (2007).
169. Verma, R., Tomar, N., Creager, S. E. & Smith, D. W. Statically non-wetting electrospun perfluorocyclobutyl (PFCB) aryl ether polymer doped with room temperature ionic liquid (RTIL). *Polymer (Guildf)*. **53**, 2211–2216 (2012).
170. Yang, T. *et al.* Electrospinning of polyacrylonitrile fibers from ionic liquid solution. *Appl. Phys. A* **98**, 517–523 (2010).
171. Arumugam, G. K., Khan, S. & Heiden, P. A. Comparison of the Effects of an Ionic Liquid and Other Salts on the Properties of Electrospun Fibers, 2 - Poly(vinyl alcohol). *Macromol. Mater. Eng.* **294**, 45–53 (2009).
172. Qu, H., Wei, S. & Guo, Z. Coaxial electrospun nanostructures and their applications. *J. Mater. Chem. A* **1**, 11513 (2013).
173. Svensson, P. H. & Kloo, L. Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodide–Iodine Systems. *Chem. Rev.* **103**, 1649–1684 (2003).
174. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **54**, 11169–11186 (1996).
175. Harris, P. M. & Mack, E. The atomic arrangement in the crystal of orthorhombic iodine. *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 1583–1600 (1928).
176. Herbstein, F. H., Kaftory, M., Kapon, M. & Saenger, W. Structures of three crystals containing approximately — linear chains of triiodide ions. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **154**, (1981).
177. Fei, Z., Bobbink, F. D., Păunescu, E., Scopelliti, R. & Dyson, P. J. Influence of Elemental Iodine on Imidazolium-Based Ionic Liquids: Solution and Solid-State Effects. *Inorg. Chem.* **54**, 10504–10512 (2015).
178. Deplano, P., Ferraro, J. R., Mercuri, M. L. & Trogu, E. F. Structural and Raman spectroscopic studies as complementary tools in elucidating the nature of the bonding in polyiodides and in donor-I₂ adducts. *Coord. Chem. Rev.* **188**, 71–95 (1999).
179. SÆTHRE, L. J., GROPEN, O. & SLETTEN, J. Structure and bonding in linear polyiodine compounds: a theoretical investigation. *Acta Chem. Scand. Ser. A. Phys. Inorg. Chem.* **42**, 16–26 (1988).

180. Agmon, N. The Grotthuss mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **244**, 456–462 (1995).
181. Stegemann, H., Rohde, A., Reiche, A., Schnittke, A. & Füllbier, H. Room temperature molten polyiodides. *Electrochim. Acta* **37**, 379–383 (1992).
182. Katase, T., Imashuku, S., Murase, K., Hirato, T. & Yasuhiro, A. Water content and related physical properties of aliphatic quaternary ammonium imide-type ionic liquid containing metal ions. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **7**, 502–510 (2006).
183. Koeberg, M., Wu, C.-C., Kim, D. & Bonn, M. THz dielectric relaxation of ionic liquid:water mixtures. *Chem. Phys. Lett.* **439**, 60–64 (2007).
184. Sippel, P. *et al.* Impact of water on the charge transport of a glass-forming ionic liquid. *J. Mol. Liq.* **223**, 635–642 (2016).
185. SMITH, L. & SCHMITZ, V. The effect of water on the glass transition temperature of poly(methyl methacrylate). *Polymer (Guildf)*. **29**, 1871–1878 (1988).
186. Xie, H. *et al.* Highly compatible wood thermoplastic composites from lignocellulosic material modified in ionic liquids: Preparation and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **111**, 2468–2476 (2009).
187. Paul, D. R. & Bucknall, C. B. *Polymer blends*. (Wiley, 2000).
188. Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S. & Kramer, O. Towards a phenomenological definition of the term 'gel'. *Polym. Gels Networks* **1**, 5–17 (1993).
189. Massa, W. röntgenamorph. *RÖMPP [Online]* (2007).
190. Arbeitskreis Prof. Dr. K. Funke. Impedanzspektroskopie - Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie. 1–14 (2002).
191. Roling, B., Martiny, C. & Murugavel, S. Ionic Conduction in Glass: New Information on the Interrelation between the "Jonscher Behavior" and the "Nearly Constant-Loss Behavior" from Broadband Conductivity Spectra. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 085901 (2001).
192. Zhong, C. *et al.* Syntheses, Structures, and Properties of a Series of Metal Ion-Containing Dialkylimidazolium Ionic Liquids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 2365–2374 (2007).
193. Cleff, T. *Deskriptive Statistik und Explorative Datenanalyse*. (Gabler Verlag, 2015). doi:10.1007/978-3-8349-4748-2
194. Chinnappan, A., Kim, H., Baskar, C. & Hwang, I. T. Hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride with new pyridinium dicationic salts

- containing transition metal complexes. *Int. J. Hydrogen Energy* **37**, 10240–10248 (2012).
195. Gollwitzer, H., Meyer, H. & Stemberger, A. Implantatinfektionen und Strategien zur antibakteriellen Beschichtung. *Trauma und Berufskrankheit* **5**, s347–s351 (2003).
196. Radeaglia, R. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. Journal für Praktische Chemie* **331**, (Georg Thieme Verlag, 2005).
197. Venkata Nancharaiah, Y., Reddy, G. K. K., Lalithamanasa, P. & Venugopalan, V. P. The ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium demonstrates comparable antimicrobial and antibiofilm behavior to a cationic surfactant. *Biofouling* **28**, 1141–1149 (2012).
198. Fabry, B. Tenside. Eigenschaften, Rohstoffe, Produktion, Anwendungen. *Chemie unserer Zeit* **25**, 214–222 (1991).
199. Stolte, S. *et al.* Effects of different head groups and functionalised side chains on the cytotoxicity of ionic liquids. *Green Chem.* **9**, 760–767 (2007).
200. Hitchcock, P. B., Seddon, K. R. & Welton, T. Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2639 (1993). doi:10.1039/dt9930002639
201. Paschoal, V. H., Faria, L. F. O. & Ribeiro, M. C. C. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **117**, 7053–7112 (2017).
202. Bowlas, C. J., Bruce, D. W. & Seddon, K. R. Liquid-crystalline ionic liquids. *Chem. Commun.* 1625 (1996). doi:10.1039/cc9960001625
203. Pastor, M. *et al.* Diketonylpyridinium Cations as a Support of New Ionic Liquid Crystals and Ion-Conductive Materials: Analysis of Counter-Ion Effects. *Materials (Basel)*. **9**, 360 (2016).
204. Martin, J. D. *et al.* Metallotropic liquid crystals formed by surfactant templating of molten metal halides. *Nat. Mater.* **5**, 271–275 (2006).
205. Dersch, R., Greiner, A., Steinhart, M. & Wendorff, J. H. Nanofasern und Nanoröhrchen: Bausteine aus Polymeren. *Chemie unserer Zeit* **39**, 26–35 (2005).
206. Fong, H., Chun, I. & Reneker, D. . Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer (Guildf)*. **40**, 4585–4592 (1999).
207. Bailey, A. G. *Electrostatic Spraying of Liquids*. (Research Studies Press, 1988).
208. Yarin, A. L. *Free Liquid Jets and Films: Hydrodynamics and Rheology*. (Longman Scientific & Technical, 1993).
209. Lundgren, T. S. & Joseph, D. D. Capillary Collapse and Rupture. (1998).

210. Funada, T. & Joseph, D. . Viscoelastic potential flow analysis of capillary instability. *J. Nonnewton. Fluid Mech.* **111**, 87–105 (2003).
211. Pickford, T., Gu, X., Heeley, E. L. & Wan, C. Effects of an ionic liquid and processing conditions on the β -polymorph crystal formation in poly(vinylidene fluoride). *CrystEngComm* **21**, 5418–5428 (2019).
212. Agarwal, S., Greiner, A. & Wendorff, J. H. Functional materials by electrospinning of polymers. *Prog. Polym. Sci.* **38**, 963–991 (2013).
213. Jerman, I. *et al.* Ionic conductivity, infrared and Raman spectroscopic studies of 1-methyl-3-propylimidazolium iodide ionic liquid with added iodine. *Electrochim. Acta* **53**, 2281–2288 (2008).
214. Lu, X., Zhou, J., Zhao, Y., Qiu, Y. & Li, J. Room Temperature Ionic Liquid Based Polystyrene Nanofibers with Superhydrophobicity and Conductivity Produced by Electrospinning. *Chem. Mater.* **20**, 3420–3424 (2008).
215. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin - Ausschuss für Gefahrstoffe. Technische Regel für Gefahrstoffe: Arbeitsplatzgrenzwerte (TRGS 900). *BArBl Heft* **21**, 471 (2021).
216. Taubert, A. CuCl Nanoplatelets from an Ionic Liquid-Crystal Precursor. *Angew. Chemie Int. Ed.* **43**, 5380–5382 (2004).
217. Carson, L. *et al.* Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids. *Green Chem.* **11**, 492 (2009).
218. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15–50 (1996).
219. Kresse, G. Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), www.vasp.at, version 5.4.1, accessed 16.06.2017.
220. Perdew, J., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).
221. Krukau, A. V., Vydrov, O. A., Izmaylov, A. F. & Scuseria, G. E. Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals. *J. Chem. Phys.* **125**, (2006).
222. Johnson, E. R. & Becke, A. D. A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions: Inclusion of higher-order corrections. *J. Chem. Phys.* **124**, (2006).
223. Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comput. Chem.* **32**, 1456–1465 (2011).

224. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **132**, (2010).
225. Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **27**, 1787–1799 (2006).
226. Strohal, M., Kavan, D., Novák, P., Volný, M. & Havlíček, V. mMass 3: A Cross-Platform Software Environment for Precise Analysis of Mass Spectrometric Data. *Anal. Chem.* **82**, 4648–4651 (2010).

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleichende schematische Darstellung der Ionengeometrie, der Ionenordnung sowie des Aggratzustandes ($< 100^{\circ}\text{C}$) in typischen Salzen (links) und ionischen Flüssigkeiten (rechts).....	15
Abbildung 2: Anzahl der erschienen Publikationen mit den Suchbegriffen „ionic liquid“ pro Jahr; die eingebettete Grafik zeigt Publikationen mit einer kleinschrittigeren y-Achsenkalierung bis zum Jahr 2000 zur besseren Sichtbarkeit der Publikationsentwicklung vor diesem Jahr; anschließend erfolgt eine Unterbrechung der y-Achse von 130 bis 1000 Publikationen sowie eine grobschrittigere Achsenkalierung bis zum Jahr 2020; http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	22
Abbildung 3: Allgemeine Reaktionsgleichung BASIL-Prozess, nach Maase ^{54,55}	23
Abbildung 4: Klassifizierung des Ionogels anhand der Matrix.....	25
Abbildung 5: Bändermodell für elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren, nach Mortimer ⁸⁹	29
Abbildung 6: Klassifizierung von Materialien anhand ihrer elektrischen Leitfähigkeit und ihrer Bandlückenenergie in Leiter, Halbleiter und Isolatoren.....	30
Abbildung 7: Fotografie einer Grafikkarte. Die mit elektronischen Bauteilen bestückten Platine enthält in den Chips und Dioden elektrische Leiter, Halbleiter und Isolatoren.....	31
Abbildung 8: Anzahl der Publikationen mit den Stichworten "ionic liquid, semiconductor", http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	36
Abbildung 9: Anzahl der Publikationen mit den Stichworten "ionic liquid, intrinsic, semiconductor", http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	37
Abbildung 10: Schematischer Ablauf des Filmgießens eines PMMA-Ionogels im Labormaßstab.....	37
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines BDS-Experimentes, mit Kontaktfläche A, Dicke d und Stromstärke I sowie Spannung U.....	40
Abbildung 12: Schematischer Aufbau der Elektrospinnapparatur mit 1 Hochspannungsgenerator, 2 Spritzenpumpe, 3 zu sprühende Polymerlösung, 4 Nanofasern, 5 gesprühtes Faservlies, 6 Gegenelektrode.....	44

Abbildung 13: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines elektrogenesponnenen Ionogels (IG10C4MIm2CuCl4, 70 g/L, 25 kV).....	45
Abbildung 14: Fotografie der IL C2MImI3 in einer Petrischale (links) und polarisationsmikroskopische Aufnahme der durch Rotationsbeschichten erzeugten IL-Schicht (rechts).....	50
Abbildung 15: Reaktionsgleichung zur Bildung der Triiodid-IL C2MImI3 aus der IL C2MImI mit elementarem Iod.....	51
Abbildung 16: Kristallstruktur und Packungsmodell von C2MImI3, die Kristallachsen a (rot), b (grün) und c (blau) sind jeweils senkrecht in die Papierebene hinein in den Projektionen A, B und C dargestellt.....	51
Abbildung 17: Auf 550 nm normierte UV-VIS-Spektren (A) und berechnete Bänder (B - D) der drei Triiodid-ILs.....	52
Abbildung 18: Grafische Visualisierung der berechneten Elektronendichteverteilung im C2MImI3-Kristall als Schnitt in der Ebene der Iodatome (lokale, relative Elektronendichte: blau = niedrig und rot = hoch).....	54
Abbildung 19: DSC-Thermogramm von C2MImI3 (Einwaage 14,544 mg, -150°C bis 80°C, 1 K/min, N2-Atmosphäre) der Schmelz- und Kristallisationspeaks des jeweils zweiten Heiz und Kühlbaus.....	55
Abbildung 20: Fotografische Mikroskopaufnahmen (30-fache Vergrößerung) der Ionogele basierend auf den Triiodid-ILs, Darstellung in Abhängigkeit von den Konzentrationen der ILs und elementarem Iod (entsprechend für die iodhaltigen PMMA-Gele).....	56
Abbildung 21: Mikroskopaufnahmen (30-fache Vergrößerung) von den Vergleichsproben: Ionogelfilme der Iodid-ILs (10 wt% IL) sowie der Matrix PMMA.....	56
Abbildung 22: thermogravimetrische Untersuchungen der Ionogele IG10C2MImI3, IG10I2 und der Matrix PMMA, 10 K/min, Atmosphäre: synthetische Luft.....	57
Abbildung 23: DSC-Untersuchungen der C2MImI3-Ionogele und PMMA, gezeigt ist der jeweils zweite Aufheizvorgang.....	58
Abbildung 24: Glasübergangstemperaturen der Triiodidionogele im Vergleich mit denen der Iodionogele sowie der des Matrixmaterials PMMA.....	58
Abbildung 25: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der ILs, IGs und der reinen iodidhaltigen Polymerfilme im Vergleich mit berechneten Pulverdiffraktionsmustern	

ausgehend von Einkristallstrukturdaten (basierend auf A: C2MIm-Kation, B: C4MIm-Kation, C: C6MIm-Kation und D: Iod und Mylar-Folie).....	59
Abbildung 26: Bandlückenenergien der Ionogele in Abhängigkeit des Massenanteils der IL im IG sowie der verwendeten ionischen Flüssigkeit.....	60
Abbildung 27: Leitfähigkeitsmessungen der IGs bei 25°C (A) in Abhängigkeit der Kationenseitenkettenlänge bei je 20 wt % IL und (B) in Abhängigkeit des Masseanteils der IL 10 - 30 wt % am Beispiel des C4MImI3.....	61
Abbildung 28: Leitfähigkeitsuntersuchung in Abhängigkeit von der Temperatur am Beispiel des Ionogels IG30C4MImI3 (gefüllte Quadrate) sowie der Matrix PMMA (leere Quadrate), die untersuchten Frequenzen sind durch die Farbskala angegeben.....	61
Abbildung 29: BDS-Untersuchungen zur elektrischen Leitfähigkeit der IG-Folien IG20C4MImI3 und IG30C4MImI3 sowie der Matrix PMMA über den Messzeitraum jeweils beispielhaft für 0,1 Hz (A) sowie das verwendete Temperaturprogramm (B).....	62
Abbildung 30: DSC-Untersuchungen der C2MImI3-IL, der entsprechenden Ionogele und PMMA.....	67
Abbildung 31: Elektrischen Leitfähigkeit von IG20C4MImI3, IG30C4MImI3 sowie PMMA zu Beginn (0 h), während (5 h) und am Ende des neunstündigen Messzyklus, Frequenz 0,1 Hz und Temperatur jeweils 25°C.....	71
Abbildung 32: Reaktionsgleichung zur Bildung der CxMIm2CuCl4-ILs aus zwei Äquivalenten CxMImCl-IL sowie Kupfer(II)chloriddihydrat.....	72
Abbildung 33: ATR-IR der ILs C4MImCl sowie C4MIm2CuCl4.....	73
Abbildung 34: Thermogravimetrische Untersuchung der ILs C4MImCl und C4MIm2CuCl4 unter synthetischer Luft.....	74
Abbildung 35: DSC-Untersuchung zur Bestimmung der Schmelztemperatur der CxMImCl (orange) und CxMIm2CuCl4 (türkis) in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge.....	75
Abbildung 36: Repräsentatives DSC-Thermogramm der drei Heizläufe (Einwaage 14,835 mg, -150°C bis 130°C bei 1 K/min, N2-Atmosphäre) von C12MImCl mit einer Onset-Schmelztemperatur von 29,15°C und einer zweiten Onset-Phasenumwandlungstemperatur bei 115,55°C.....	75

Abbildung 37: zweite Phasenübergänge in Abhängigkeit der Seitenkettenlänge der ILs aus den DSC-Untersuchungen, CxMImCl (orange) und CxMIm2CuCl4 (hellblau).....	76
Abbildung 38: Strukturformel der für die Ionogelvliese verwendeten IL C4MIm2CuCl4.....	76
Abbildung 39: SEM-Aufnahmen zur Übersicht der elektrogesponnenen Vliese in Abhängigkeit der Ionogelkonzentration der Spinnlösung [g/L] und angelegter Beschleunigungsspannung [kV].....	77
Abbildung 40: SEM-Aufnahmen von elektrogesponnenem 70 g/L IG10C4MIm2CuCl4 (A, B) und 70 g/L PMMA (C, D) bei 20 kV (A, C) sowie 25 kV (B, D) Beschleunigungsspannung...	79
Abbildung 41: Kastendiagramm der Vliesfaserdickenverteilung der Faservliese des Ionogels (pink) und PMMA-Matrix (schwarz) aus Abbildung 40; der Interquartilsabstand (25%~75%) wird durch den Kasten dargestellt, die Antennen zeigen die Ausdehnung des gesamten Datenbereiches (Min-Max).....	80
Abbildung 42: Kontaktwinkelaufnahme von Wassertropfen auf elektrogesponnenem (A) PMMA-Vlies und (B) IG10C4MIm2CuCl4-Vlies.....	81
Abbildung 43: ATR-IR Spektren des elektrogesponnenen (A) PMMA-Vlieses, der IL C4MIm2CuCl4 und des entsprechenden Ionogels mit 10 wt % IL (IG10C4MIm2CuCl4), (B) Vergrößerung des Spektrums im Bereich von 1000 - 1700 cm ⁻¹ mit markierten Positionen der Peaks und schwachen Banden, Elektrospinnparameter jeweils 70 g/L und 20 kV.....	82
Abbildung 44: Entwicklung der Publikationen mit den exakten Stichworten und dem Konzept der Worte „liquid semiconductor“ im Vergleich, Achsenbruch bei 10-13 sowie Änderung der y-Achsenskalierung http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	147
Abbildung 45: Entwicklung der Publikationen mit den exakten Stichworten "liquid semiconductor", http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	147
Abbildung 46: Entwicklung der Publikationen mit den Konzept der Stichworte „ionogel semiconductor“, http://scifinder.cas.org Zugriff 19.04.2021.....	148
Abbildung 47: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der C2MIm3-IGs, des C2MIm1-IG, PMMA sowie das berechnete Pulverdiffraktogramm von C2MIm3.....	148
Abbildung 48: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der C4MIm3-IGs, des C2MIm1-IG sowie der Matrix PMMA.....	149
Abbildung 49: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der C6MIm3-IGs, des C6MIm1-IG sowie der Matrix PMMA.....	149

Abbildung 50: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der iodhaltigen PMMA-Gele, der Matrix PMMA, der zur Präparation verwendeten Mylar-Folie sowie das berechnete Pulverdiffraktogramm von Iod.....	150
Abbildung 51: TGA-Untersuchungen der CxMImCl-ILs.....	150
Abbildung 52: TGA-Untersuchungen der CxMIm ₂ CuCl ₄ -ILs.....	151
Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Bestimmung der Durchmesser der Vliesfasern, exemplarisch an je einer Faser ermittelt (links 0,28 µm; rechts 0,55 µm).....	151
Abbildung 54: Histogramme der Faserdickenverteilung der Faservliese von elektrogesponnenem 70 g/L IG10C4MIm ₂ CuCl ₄ (A, B) und 70 g/L PMMA (C, D) bei 20 kV (A, C) sowie 25 kV (B, D) Beschleunigungsspannung.....	152

12 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Verwendete ionische Flüssigkeiten für elektrisch halbleitende Ionogelfolien: Substanzname, Summenformel der Substanz und Kurzschreibweise in dieser Arbeit.....	48
Tabelle 2: Verwendete elektrisch halbleitende Ionogelfolien: Massenanteile der verwendeten ionischen Flüssigkeiten und der Matrix PMMA sowie Kurzschreibweise in dieser Arbeit.....	48
Tabelle 3: Verwendete Referenzmaterialien für vergleichende Untersuchungen der erzeugten Ionogelfolien: Massenanteile der verwendeten Additive und der Matrix PMMA sowie Kurzschreibweise in dieser Arbeit.....	49
Tabelle 4: Vorläufer-ILs (1. Block) und antimikrobiell aktive ionische Flüssigkeiten (2. Block): Substanzname, Summenformel der Substanz und Kurzschreibweise in dieser Arbeit.....	49
Tabelle 5: Experimentell ermittelte und berechnete Bandlückenenergien der Triiodid-ILs.....	53
Tabelle 6: Aus den DSC-Messungen erhaltene Schmelzpunkte T_m sowie Schmelzenthalpien ΔH_{fus} der Triiodid-ILs.....	55
Tabelle 7: Elektrische Leitfähigkeit σ der Ionogele IG20C4MImI3, IG30C4MImI3 sowie der Matrix PMMA über den Verlauf der BDS-Untersuchungen bei 0,1 Hz und je 25°C zu Beginn (0 h) während (5 h) des Temperaturdurchlaufs und am Ende (9 h) der Untersuchungen (Abbildung 29).....	63
Tabelle 8: Mittlere Faserdicke der elektrogewebenen Faservliese aus IG10C4MIm2CuCl4 und PMMA bei je 20 kV und 25 kV Beschleunigungsspannung unter Angabe der jeweiligen Stichprobengröße (Abbildung 40).....	79
Tabelle 9: verwendete Chemikalien.....	98
Tabelle 10: Kristallografische Daten C2MImI3.....	101

Für die Präparation der Ionogelfolien werden das Polymer PMMA und die IL im jeweiligen Zielverhältnis dosiert, sodass pro Ansatz 1 g Ionogel entsteht. Zunächst wird PMMA in 5 mL trockenem THF unter Rühren für 10 h gelöst. Zu dieser Lösung wird die IL hinzugefügt. Für ein Ionogel mit einem IL-Anteil von zum Beispiel 10 wt % (IL : PMMA = 1 : 9 Massenanteil) werden zu 0,9 g PMMA gelöst in THF 0,1 g C2MImI3 (0,20 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h gerührt. Anschließend wird die Lösung in eine horizontal ausgerichtete Petrischalen gegeben. Die Petrischale wird mit einer perforierten Aluminiumfolie (Durchmesser der Löcher: 1 mm) abgedeckt, sodass das Lösungsmittel langsam verdampfen kann. Die Filme werden zum Trocknen für drei Tage auf einer ebenen, horizontalen Fläche im Abzug stehen gelassen. Die resultierenden Filme lassen sich mit

einem Skalpell aus der Petrischale entfernen. Tabelle 11: Ergebnisse der ATR-IR-Spektroskopie der elektrisch halbleitenden Ionogelfolien (Zeile 1 – 6) und ihrer Referenzmaterialien (Zeile 7 - 12).....	113
--	-----

13Anhang

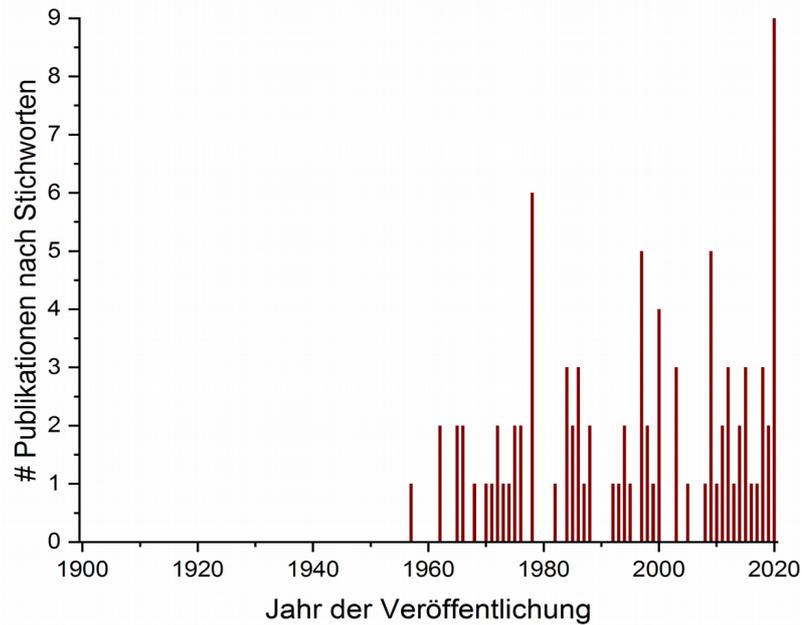


Abbildung 44: Entwicklung der Publikationen mit den exakten Stichworten und dem Konzept der Worte „liquid semiconductor“ im Vergleich, Achsenbruch bei 10-13 sowie Änderung der y-Achsenkalierung <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

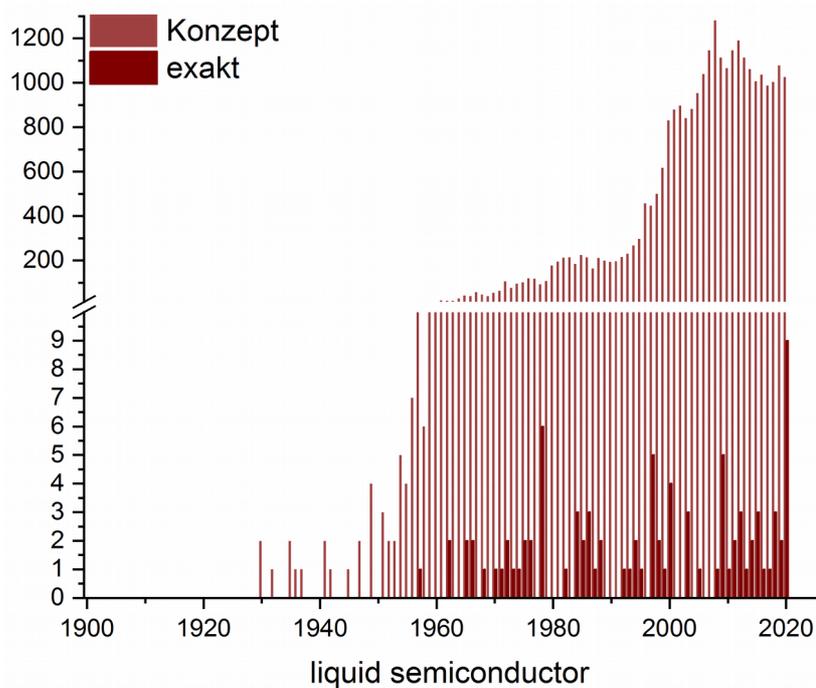


Abbildung 45: Entwicklung der Publikationen mit den exakten Stichworten "liquid semiconductor", <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

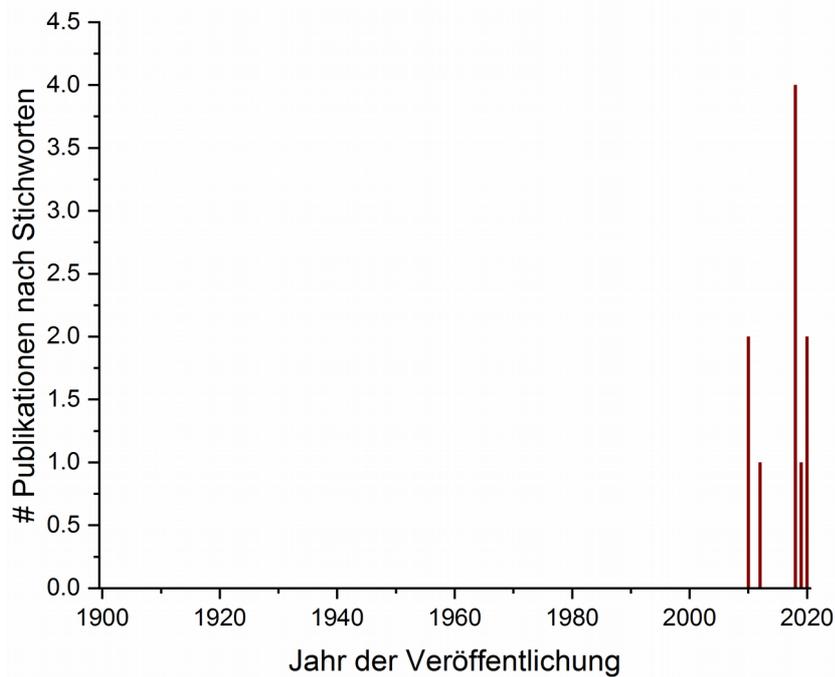


Abbildung 46: Entwicklung der Publikationen mit den Konzept der Stichworte „ionogel semiconductor“, <http://scifinder.cas.org> Zugriff 19.04.2021

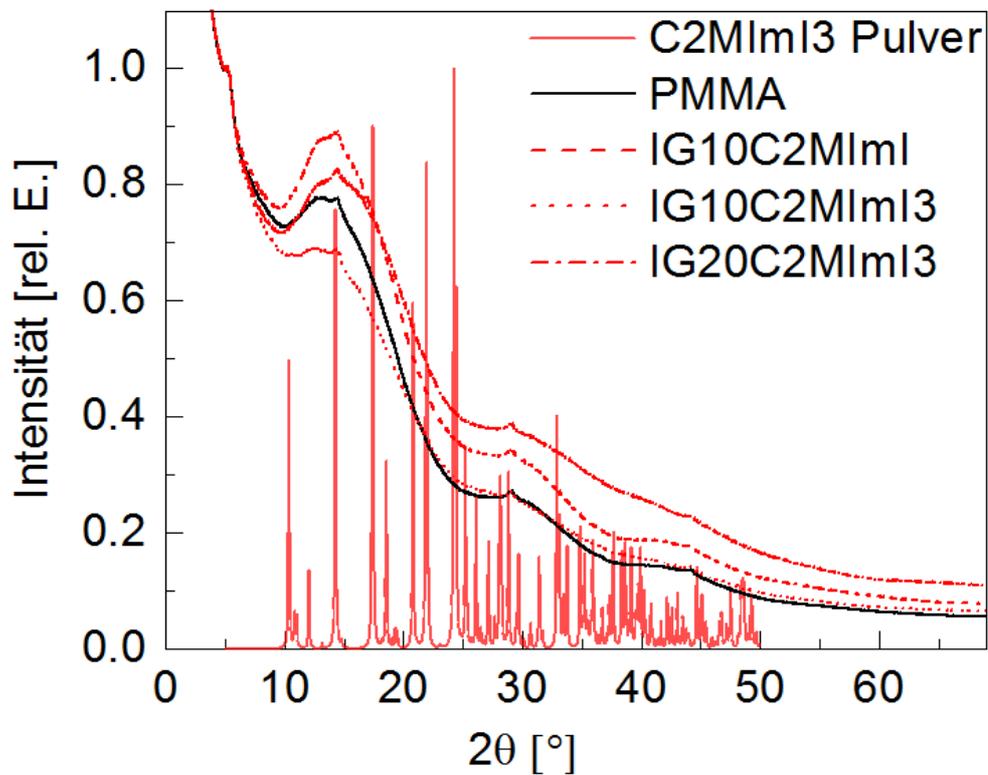


Abbildung 47: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der C2MImI3-IGs, des C2MImI-IG, PMMA sowie das berechnete Pulverdiffraktogramm von C2MImI3

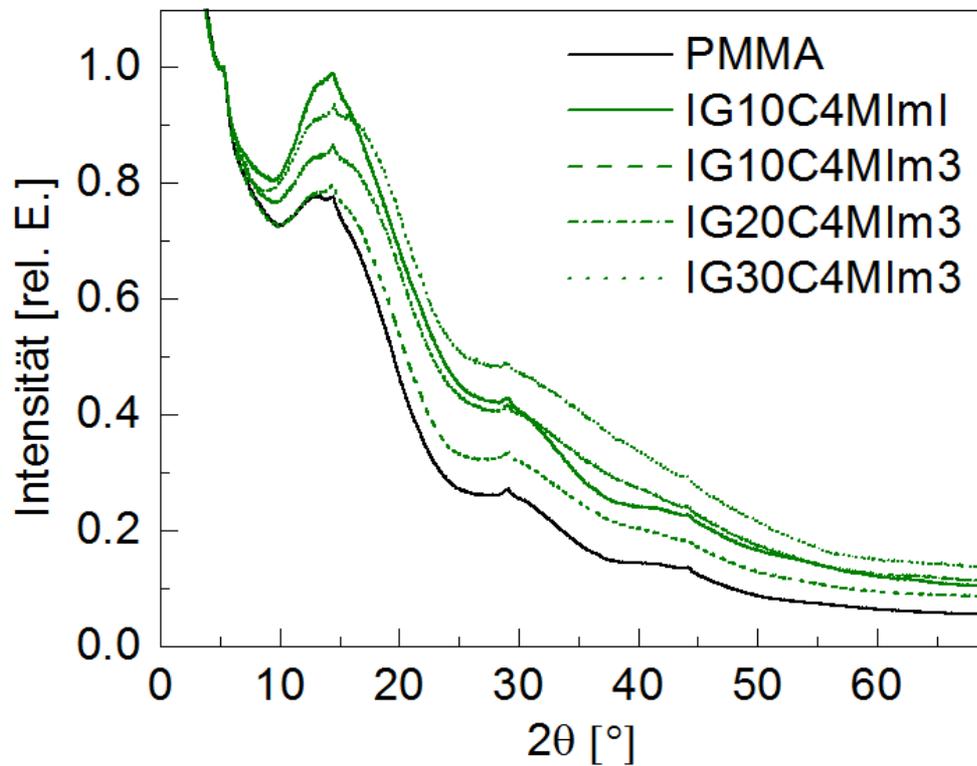


Abbildung 48: Diffractionsmuster der WAXS-Messungen der C4MI3-IGs, des C2MI3-IG sowie der Matrix PMMA

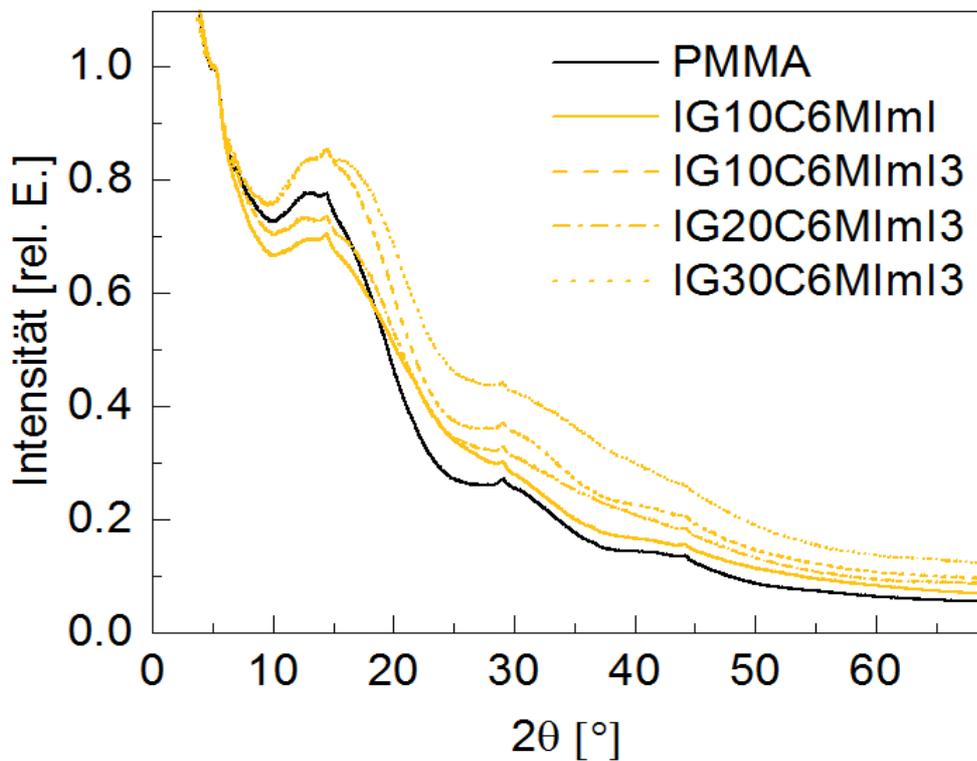


Abbildung 49: Diffractionsmuster der WAXS-Messungen der C6MI3-IGs, des C6MI3-IG sowie der Matrix PMMA

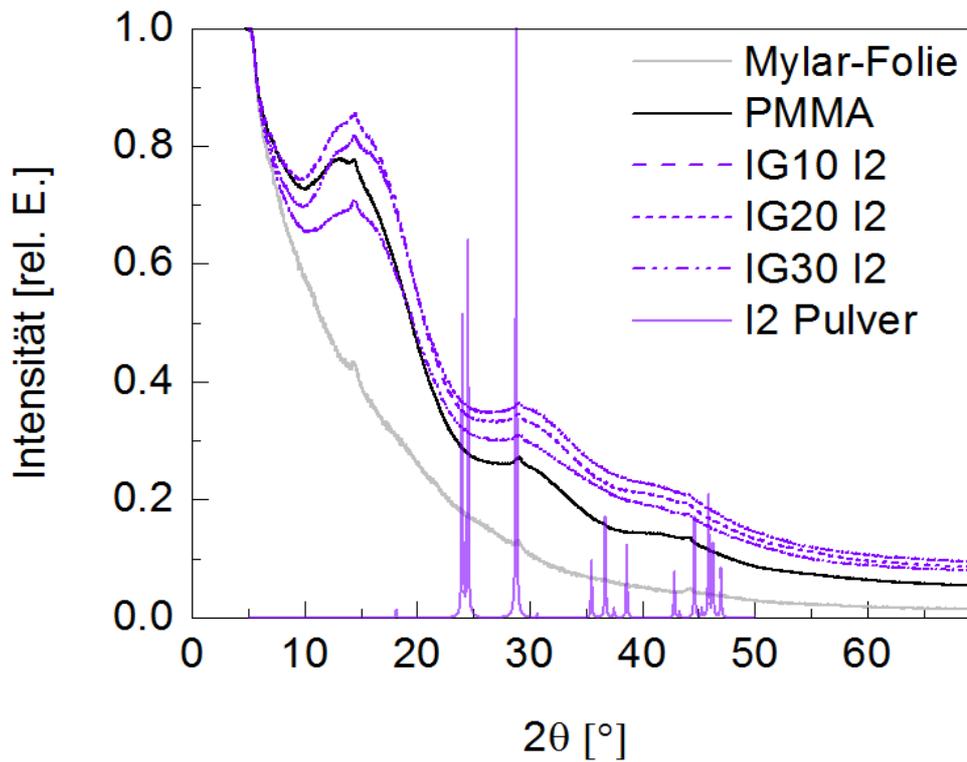


Abbildung 50: Diffraktionsmuster der WAXS-Messungen der iodhaltigen PMMA-Gele, der Matrix PMMA, der zur Präparation verwendeten Mylar-Folie sowie das berechnete Pulverdiffraktogramm von Iod

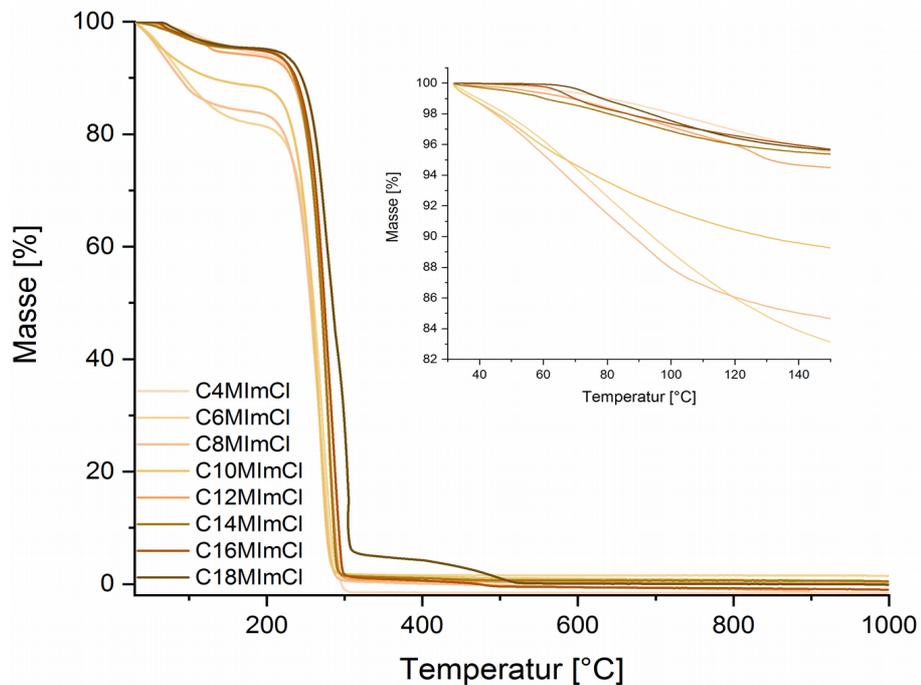


Abbildung 51: TGA-Untersuchungen der C_xMImCl -ILs

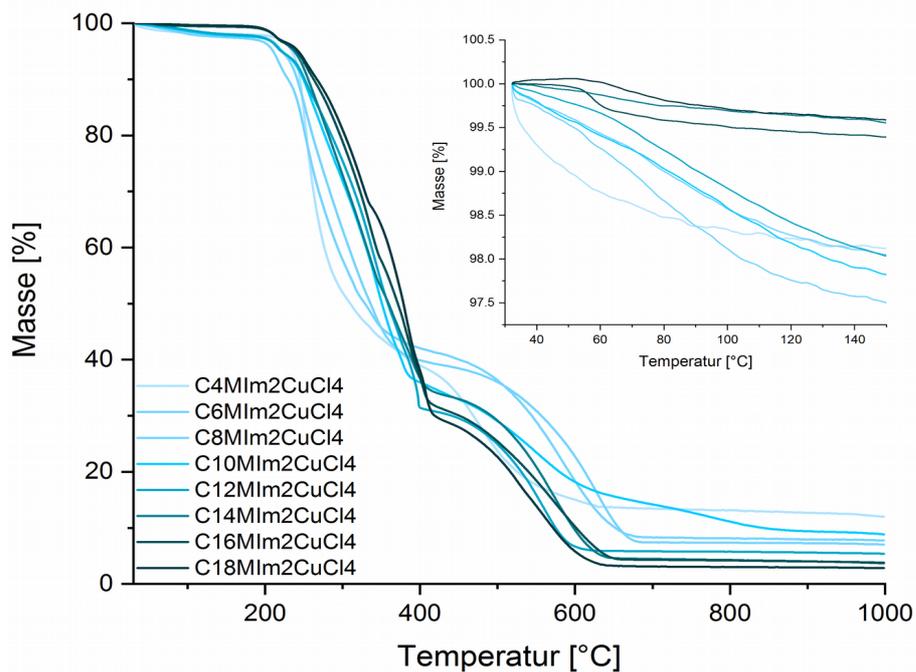


Abbildung 52: TGA-Untersuchungen der CxMIm2CuCl4-ILs

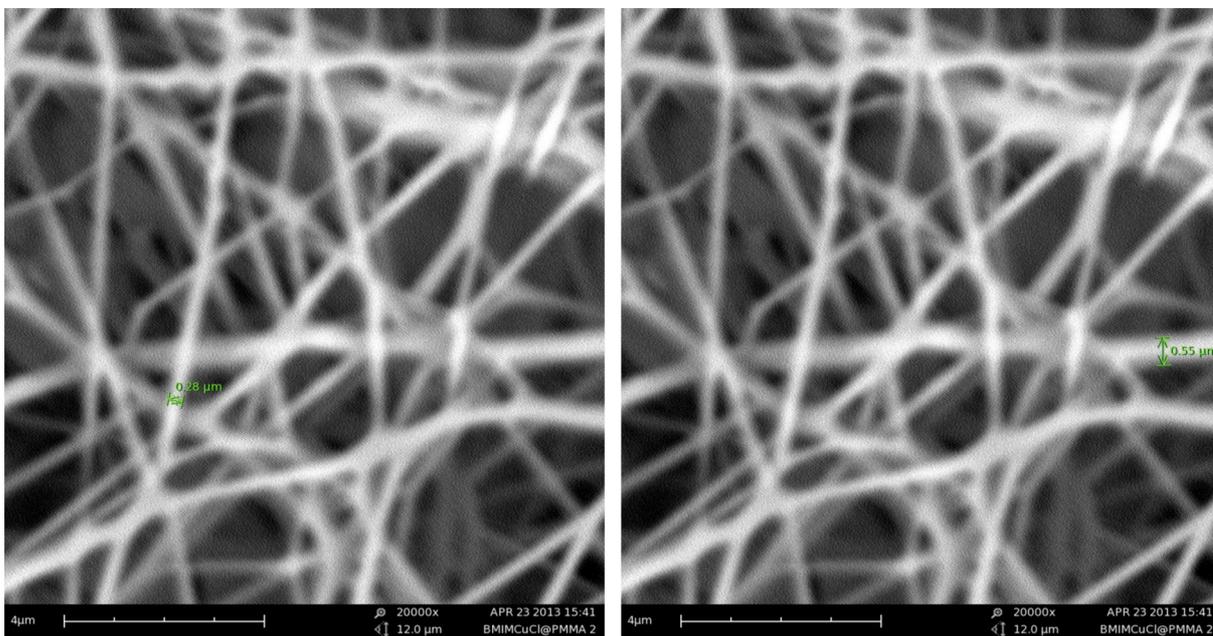


Abbildung 53: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Bestimmung der Durchmesser der Vliesfasern, exemplarisch an je einer Faser ermittelt (links 0,28 μm; rechts 0,55 μm)

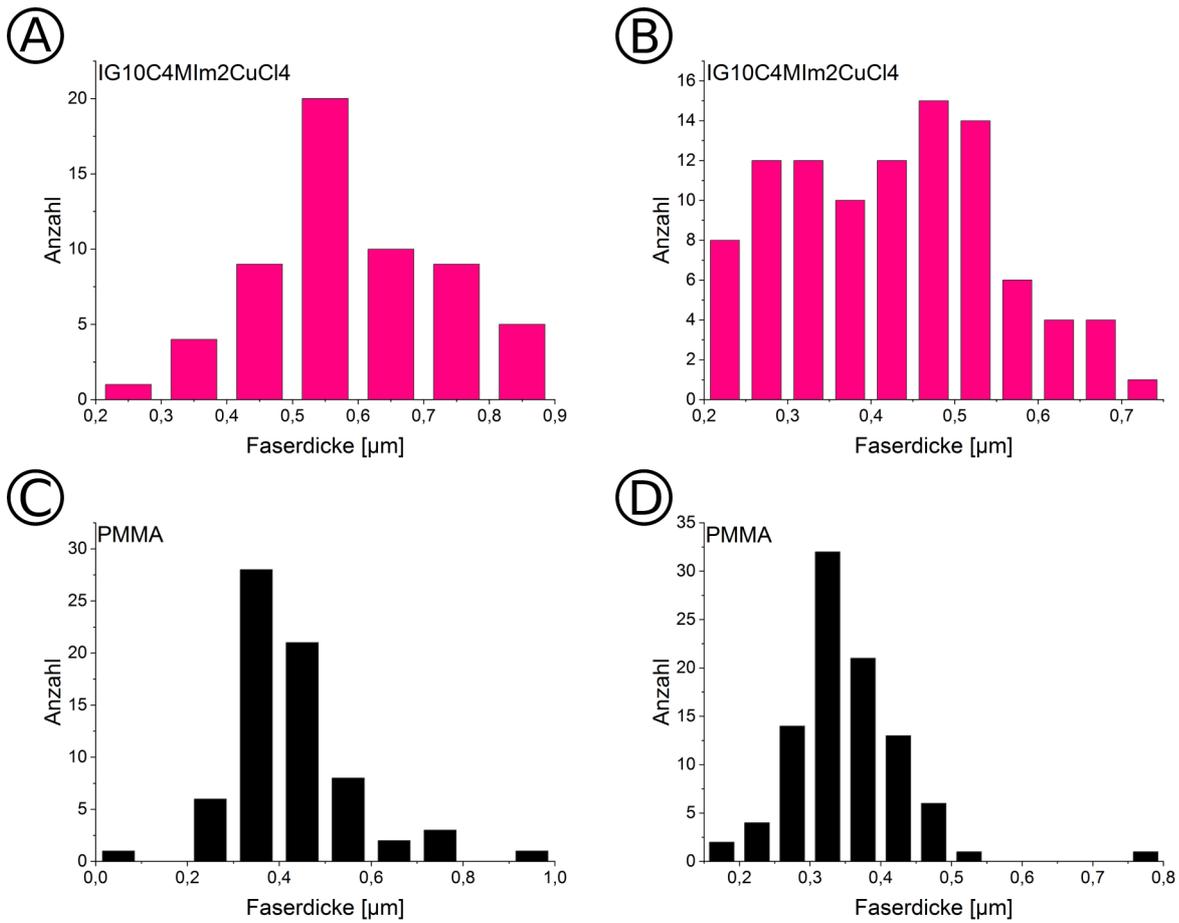


Abbildung 54: Histogramme der Faserdickenverteilung der Faservliese von elektrogesponnenem 70 g/L IG10C4MIm2CuCl4 (A, B) und 70 g/L PMMA (C, D) bei 20 kV (A, C) sowie 25 kV (B, D) Beschleunigungsspannung