

Untersuchung der Gelbildung und der Ionenmobilität  
nach Zugabe von oxidischen bzw. nitridischen  
Nanopartikeln zu Ionischer Flüssigkeit

**Dissertation**

zur

Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

*dem*

*Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von*

**Dipl.-Chem. Carola Röber**

geb. in Heidelberg

Marburg/Lahn 2013

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer: 1180) als  
Dissertation angenommen am

Erstgutachter und Betreuer:	Prof. Dr. B. Roling
Zweitgutachter:	Prof. Dr. W. - C. Pilgrim

Tag der mündlichen Prüfung:	19.03.2013
-----------------------------	------------

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2007 bis Februar 2013 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. B. Roling angefertigt.

## Ein herzliches „Dankeschön!“

ganz besonders an meinen Doktorvater Prof. Dr. Bernhard Roling für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die stets offene Tür und die wissenschaftliche Unterstützung! Als Chef bist Du sowohl in fachlicher als auch in persönlicher Hinsicht ein Vorbild für mich geworden.

an Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim für die freundliche Übernahme des Koreferats.

an die Mitarbeiter der verschiedenen Serviceabteilungen der Uni Marburg (Feinmechanik, Elektronik, Glasbläser, NMR), die für mich repariert, gebastelt und gemessen haben. Besonderer Dank gilt Herrn Michael Hellwig und Dr. Andreas Schaper (EM&Mlab), die mir einen Blick auf die Nanopartikel ermöglichten.

an Sebastian Jeremias (Uni Münster) für die PFG-NMR-Messungen.

an meine Mitdoktoranden in diversen Arbeitsgruppen, an verschiedenen Fachbereichen und Universitäten für die oft unkonventionelle Hilfe: Dr. Susanne Rösler, Dr. Tobias Lehardt, Christopher Glotzbach und vielen mehr!

an Prof. Thomas Kissel (Fachbereich Pharmazie, Uni Marburg) und an Prof. Michael Schmidt (Fachbereich Bauingenieur- und Umweltingenieurwesen, Uni Kassel) für die Erlaubnis zur Mitbenutzung der Geräte.

an meine Kollegen Domi, Mari, Christian, Till, Tom, Habiba, Marcel, Benedikt, Steffen, Julia, Jan, Thomas und Julia für das angenehme Arbeitsklima, die leckeren internationalen Gerichte und die sportliche Herausforderung, sei es beim Fußball, auf dem Badmintonfeld oder beim Waldlauf...

an Haggie, die lange Zeit Herz und Seele der Arbeitsgruppe war, für die Hilfe und unermessliche Geduld bei der Suche nach technischen Fehlern, für ihre stete Diskussionsbereitschaft und das Korrekturlesen dieser Arbeit!

an Rigo und Elke für die Hilfe im Bürokratenschungel und ihre Freundschaft, an Bernd für die Hilfe im Umgang mit diversen Pumpen und die aufmunternden Worte!

an alle Vertiefungsstudenten und Bacheloranden, die Projekte mit mir durchgeführt haben und von denen ich oft genauso viel gelernt habe wie sie hoffentlich von mir: Fabian Schröder, Timm Bergholz, Pierre Jehl, Beiping Sui, Malte Zugemeier und David Budina.

an Isra, der mich auf einem langen Weg begleitet hat und dem ich verdanke, dass ich mein Leben noch bewusster genieße.

an meine Familie und meine Freunde, die mich immer unterstützen und fest an mich glauben. Ohne Euch wäre das alles nicht möglich gewesen!



# Kurzzusammenfassung

Carola Röber

## Untersuchung der Gelbildung und der Ionenmobilität nach Zugabe von oxidischen bzw. nitridischen Nanopartikeln zu Ionischer Flüssigkeit

In der Batterieentwicklung werden zunehmend leicht flüchtige und entflammbare Flüssigelektrolyte durch form- und thermisch stabile Substanzen ersetzt. Aus sicherheitstechnischer Sicht eignen sich für diese Anwendung insbesondere ionenleitende Festkörper, die jedoch in der Regel eine schlechtere Leitfähigkeit aufweisen als Flüssigkeiten. Um die Vorteile beider Materialklassen zu kombinieren, werden vermehrt Quasi-Festelektrolyten untersucht. Ein Ansatzpunkt ist, thermisch und chemisch stabile Ionische Flüssigkeiten (ILs) durch die Zugabe von Nanopartikeln zu gelieren (Ionogel) und als Lösungsmittel für Leitsalze einzusetzen.

Die Verwendbarkeit von Ionogelen wurde bereits in Farbstoffsolarzellen und Lithiumionenbatterien unter Beweis gestellt. Im Mittelpunkt der aktuellen Forschung steht die Untersuchung des Gelbildungsprozesses, die daraus resultierende Mikrostruktur und deren Auswirkung auf die Ionenleitfähigkeit. In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss des Partikelmaterials anhand von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Teilchen systematisch untersucht.

Zur Untersuchung des Grenzflächeneffekts wurde das viskoelastische Verhalten der Ionogele mit Hilfe kontinuierlicher und dynamischer Scherexperimente analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass bereits 3 Vol.-% von sowohl nitridischen als auch oxidischen Nanopartikeln ausreichen, um eine Gelstruktur auszubilden. Trotz dieser offenkundigen Übereinstimmung unterscheidet sich der Gelbildungsprozess der beiden Systeme jedoch grundlegend: Der Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Partikelkonzentration weist darauf hin, dass die nitridischen Ionogele diffusionslimitiert und die oxidischen reaktionslimitiert agglomerieren. Zudem erwiesen sich die oxidischen Gele als thixotrop.

Um die interpartikulären Wechselwirkungen abschätzen zu können, wurden Zetapotentialmessungen durchgeführt. Zunächst wurden dazu monodisperse  $\text{SiO}_2$ -Partikel synthetisiert und deren Agglomerationsverhalten in Ethanol mit steigender EMI-TFSI Konzentration analysiert. In Kombination mit TEM-Aufnahmen wurde festgestellt, dass sich  $\text{SiO}_2$ -Partikel in IL in einem Abstand von ca. 10 nm anordnen. Dieser Effekt wurde auf Solvatationskräfte zurückgeführt: Entsprechende Potentialkurven wurden berechnet und mit den rheologischen Eigenschaften der Ionogele verglichen.

Bei der Untersuchung des Ionentransports konnte der Trend der Gesamtleitfähigkeit in Abhängigkeit der Partikelkonzentration mit Hilfe der *effective medium theory* (EMT) beschrieben werden. Die Abweichung in den Absolutwerten deutet darauf hin, dass interpartikuläre Kräfte und Wechselwirkungen zwischen Ionen und Partikeloberfläche nicht zu vernachlässigen sind. NMR-Experimente ergaben, dass Wechselwirkungen bevorzugt zwischen Kationen und Oberflächenfunktionalitäten auftreten, wodurch die Kationen teilweise immobilisiert werden und damit nicht zur Leitfähigkeit beitragen können. Der immobilisierte Anteil ist in nitridischen Proben größer als in oxidischen Proben. Ein Vergleich der Diffusionskoeffizienten ergibt, dass alle Ionen bis auf die Lithiumspezies durch die Zugabe nitridischer Partikel stärker abgebremst werden als durch oxidische.

# Abstract

Carola Röber

## **Study of the gelation process and the ion mobility after the addition of SiO<sub>2</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles to ionic liquids**

For battery development, safety is a major issue. Therefore, many efforts were directed towards substitution of volatile and flammable solvents by viscous and thermally stable substances. With regard to security aspects, solids are the most promising electrolyte materials, but their disadvantage is generally lower ionic conductivity compared with liquids. To combine the positive properties of both material classes, there is a growing interest in quasi-solid electrolytes. One attempt is to solidify thermally and chemically stable ionic liquids (ILs) through addition of nanoparticles and to use the resulting ionogel as a new type of solvent for conducting salts.

The suitability of ionogels has already been proven in dye-sensitized solar cells and lithium ion-batteries. The main interest of current research is to understand the nature of the gelation process and, the resulting microstructure as well as its effect on the ionic conductivity. This systematic study presents the influence of the type of the dispersed particles on the colloidal interaction in ILs by comparing SiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles.

The viscoelastic behavior of the ionogels was investigated in order to better understand the interfacial effects. Dynamic shear experiments showed that 3 vol.-% nanoparticles of both types (either SiO<sub>2</sub> or Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) are sufficient to form a gel; however, the underlying gelation process of both systems is entirely different: The elastic modulus in dependence of the particle concentration demonstrates that the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ionogels are formed through diffusion-controlled agglomeration and the SiO<sub>2</sub> gels through reaction-controlled agglomeration. In contrast to the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ionogel, the SiO<sub>2</sub> ionogels show thixotropic behavior.

To obtain information about the interactions between particles, zeta-potential measurements were performed, for which monodisperse SiO<sub>2</sub> particles were synthesized. The agglomeration behavior of SiO<sub>2</sub> particles dispersed in ethanol was investigated in dependence of IL concentration. In addition to TEM-pictures, the results indicated that there is a distance of 10 nm between the SiO<sub>2</sub> particles. This observation is attributed to solvation effects: To confirm this assumption, potential curves were calculated and compared qualitatively to experimental results of the rheological measurements.

The ion transport studies revealed that the overall conductivity of the ionogels decreased with increasing particle concentration. Qualitatively, this could be described by *the effective medium theory* (EMT). The deviation of the absolute values indicates that the forces between particles and the interactions between ions and surface are not negligible. NMR-experiments show that especially cations interact with the surface groups of the particle. A portion of the cations is trapped; these ions do not contribute to the conductivity of the sample. The amount of the immobilized ions in the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ionogels is larger than in the SiO<sub>2</sub> ionogels. Comparison of the self-diffusion coefficients shows that all ions apart from the lithium species are slowed down more strongly by the addition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles than by adding SiO<sub>2</sub>.



# Inhaltsverzeichnis

## A. EINFÜHRUNG

- 1. Lithium-Ionen-Batterien ..... 1
- 2. Aufgabenstellung ..... 4

## B. THEORETISCHER HINTERGRUND

- 1. Kolloidale Dispersion ..... 6
  - 1.1. Ionische Flüssigkeiten ..... 6
  - 1.2. Nanopartikel ..... 9
- 2. Paarwechselwirkungen zwischen Kolloidteilchen ..... 12
  - 2.1. Van-der-Waals-Wechselwirkungen ..... 12
  - 2.2. Elektrostatische Abstoßung ..... 18
    - 2.2.1. Elektrochemische Doppelschicht ..... 19
    - 2.2.2. Poisson-Boltzmann-Gleichung ..... 22
    - 2.2.3. Graham-Gleichung ..... 26
    - 2.2.4. Spaltdruck zwischen zwei geladenen Oberflächen ..... 30
    - 2.2.5. Grenzen der Poisson-Boltzmann-Theorie ..... 34
  - 2.3. DLVO-Theorie ..... 36
  - 2.4. Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/Ionische Flüssigkeit ..... 41
  - 2.5. Experimentelle Messmethoden zur Untersuchung der DLVO-Kräfte ..... 48
- 3. Agglomerationsprozess ..... 54
  - 3.1. Koagulationskinetik ..... 54
  - 3.2. Geometrie der Agglomerate ..... 58
  - 3.3. Gelbildungstheorie ..... 65
- 4. Ionenleitfähigkeit in dispersen Systemen ..... 74
  - 4.1. Diffusion und Leitfähigkeit ..... 74
  - 4.2. Physikalische Eigenschaften in heterogenen Materialien ..... 77
- 5. Verwendete Messmethoden ..... 79
  - 5.1. Impedanzspektroskopie ..... 79
    - 5.1.1. Messprinzip ..... 79
    - 5.1.2. Relevante Ersatzelemente und Schaltungen ..... 82
    - 5.1.3. Auswertung eines Impedanzspektrums ..... 85



5.2.	Kernmagnetresonanzspektroskopie.....	89
5.2.1.	Grundlagen der NMR Spektroskopie.....	89
5.2.2.	Magnetfeldgradienten in der NMR-Spektroskopie .....	95
5.3.	Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung.....	99
5.4.	Scherviskosimetrie .....	105
5.4.1.	Kontinuierliche Messungen.....	106
5.4.2.	Dynamische Messungen.....	108
5.5.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	111
C. EXPERIMENTALTEIL		
1.	Ionische Flüssigkeit.....	114
2.	Nanopartikel.....	116
3.	Herstellung von Ionogelen .....	120
4.	Eingesetzte Messgeräte und spezifische Probenpräparation.....	121
4.1.	Impedanzspektroskopie.....	121
4.2.	NMR-Spektroskopie.....	125
4.3.	Laserstreutechniken.....	126
4.4.	Scherviskosimetrie .....	127
4.5.	Transmissionselektronenmikroskopie.....	130
D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION		
1.	Gelbildung.....	132
1.1.	Netzwerkstabilität.....	132
1.2.	Agglomerationsprozess .....	138
2.	Ionenleitfähigkeit .....	155
2.1.	Impedanzspektroskopie.....	155
2.2.	Effektives Volumen.....	163
2.3.	Selbstdiffusionskoeffizienten .....	168
2.4.	Mobilität der Lithiumionen .....	172
E. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....		
176		
F. LITERATUR .....		
181		
G. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....		
189		



---

## A. EINFÜHRUNG

Eine große Herausforderung des 21. Jahrhunderts ist die Speicherung elektrischer Energie. Mit dem steigenden Energiebedarf und dem wachsenden Umweltbewusstsein der modernen Gesellschaft nehmen auch die Anforderungen an die Energieversorgung stetig zu. Diese Entwicklung zeichnet sich in den verschiedensten Lebensbereichen ab<sup>[1]</sup>. So zeigt beispielsweise die rasante Verbreitung von Mobiltelefonen und Notebooks den Trend hin zu mobilen elektronischen Geräten. Gleichzeitig wachsen die technischen Ansprüche hinsichtlich der Leistungsfähigkeit und Betriebsdauer<sup>[2]</sup>. Doch die Energiespeicherung soll nicht nur für den Einsatz in modernen Konsumgütern verbessert werden, sondern auch zur Verringerung der Klimaerwärmung beitragen. Unter dem Schlagwort „Elektromobilität“ wird u. a. an Hybridfahrzeugen geforscht, deren verkehrsbedingter CO<sub>2</sub>-Ausstoß durch die Kombination aus großvolumiger Batterie<sup>[3,4]</sup> und Verbrennungsmotor reduziert werden soll. Darüber hinaus kann eine moderne Speichertechnik die Nutzbarkeit der erneuerbaren Energiequellen erhöhen. Die Energieerzeugung durch Sonne und Windkraft hat den wesentlichen Nachteil, dass diese Techniken stark von den herrschenden Wetterbedingungen abhängen. Dieses Defizit kann mit Hilfe effizienter stationärer Speichermedien<sup>[5]</sup> ausgeglichen werden, die die auftretenden Versorgungslücken kurzfristig überbrücken.

### 1. Lithium-Ionen-Batterien

Elektrische Energie kann elektrochemisch in Batterien gespeichert werden. Da insbesondere bei mobilen Anwendungen das Gewicht der Batterie eine beachtliche Rolle spielt, werden die unterschiedlichen Batteriesysteme anhand ihrer Energiedichte (Wh/kg) und ihrer Leistungsdichte (W/kg) verglichen<sup>[2,6]</sup>. Diese Größen geben an, wie viel Energie gespeichert und wie schnell diese entnommen werden kann. Lithium ist aufgrund seiner physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften prädestiniert für den Einsatz in der Batterie-Technologie. Bei der Lithium-Metall-Batterie handelt es sich um das Batteriesystem mit der höchsten Energiedichte, da elementares Lithium sowohl das elektropositivste Metall (-3,0 V vs. SHE, Standardwasserstoffelektrode) als auch das leichteste Anodenmaterial (molare Masse  $M = 6,94 \text{ g/mol}$ ; Dichte  $\rho = 0,53 \text{ g/cm}^3$ ) ist<sup>[6]</sup>. Schwachpunkte dieses Batteriesystems sind jedoch die Oberflächeneigenschaften der Lithiumelektrode. An der Grenzfläche zwischen Lithium-Metall und Flüssigelektrolyt kommt es während der Lade- und

Endladezyklen zu Dendritenwachstum<sup>[7]</sup>, was zu einem Kurzschluss in der Zelle und einer damit verbundenen unkontrollierten Wärmeentwicklung führen kann. Diese Temperaturzunahme stellt in einer Batterie ein Sicherheitsrisiko dar. Da konventionelle Flüssigelektrolyte nur eine geringe thermische Stabilität besitzen, kann eine Temperaturerhöhung eine stark exotherme Reaktion auslösen, in der sich der Elektrolyt unter Gasentwicklung zersetzt (*thermal runaway*)<sup>[7]</sup>. Aus sicherheitstechnischen Gründen wurden daher verschiedene Ansätze verfolgt, in denen Elektrolyte oder Anodenmaterial modifiziert wurden.

Eine neue Generation an lithiumhaltigen Batterien stellte die Entwicklung der “*rocking-chair*“-Technologie dar<sup>[7,8]</sup>. In einer solchen Lithium-Ionen-Batterie (Abb. A1.1) wird die problematische Lithium-Metall-Anode durch eine Interkalationsverbindung ersetzt, an deren Oberfläche sich keine Dendriten ausbilden.

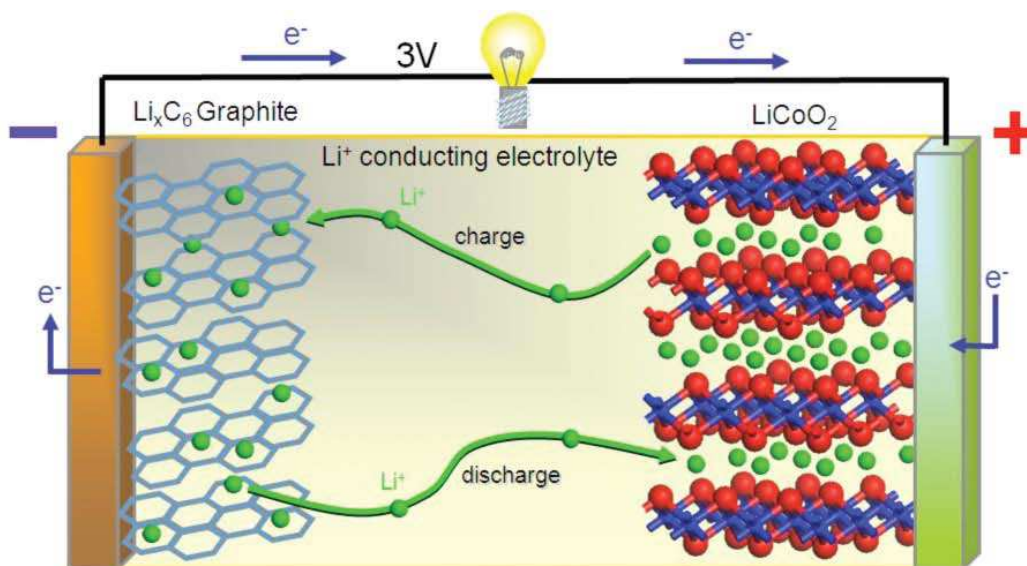


Abb. A1.1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie<sup>[1]</sup>

Als negative Elektrode fungiert in diesem Beispiel Graphit, das Lithiumionen reversibel aufnehmen und abgeben kann. Bei Entladung dient es als Quelle, von der Lithiumionen durch den Elektrolyten zur positiven Gegenelektrode wandern, in die sie wiederum reversibel eingelagert werden. Gleichzeitig fließen Elektronen über den externen Stromkreis von der negativen zur positiven Elektrode, an der die positive Ladung der Lithiumionen durch diese Elektronenaufnahme im Wirtsmaterial  $\text{LiCoO}_2$  neutralisiert wird.

Bei dem  $\text{Li}^+$ -leitenden Elektrolyten handelt es sich in der Regel um einen Flüssigelektrolyten, d. h. um ein Lithiumsalz (z.B.  $\text{LiPF}_6$  oder  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ), das in einem Gemisch organischer

Lösungsmittel (wie zyklische Carbonate) gelöst ist<sup>[7,9]</sup>. Diese Flüssigelektrolyte sind aber in Gegenwart der stark oxidierend wirkenden Anode thermodynamisch nicht stabil<sup>[7,10]</sup> und zersetzen sich an der Elektrodenoberfläche unter Ausbildung einer Passivierungsschicht<sup>[10,11]</sup> (SEI, *solid electrolyte interface*). Diese SEI ist essentiell für die Funktionsfähigkeit einer solchen Zelle. Mit Hilfe der Interkalationsverbindung besteht zwar für Lithium-Ionen-Batterien nicht mehr die Gefahr der Dendriten, aber die Zelle kann durch Überladung bzw. Überentladung oder durch zu schnelle Lade-/Entladeprozesse überhitzt werden<sup>[11]</sup>. Dies kann zur Folge haben, dass die SEI Schutzschicht bei erhöhter Temperatur ( $> 90^\circ \text{C}$ ) aufbricht<sup>[7]</sup>. Um der Gefahr vorzubeugen, wird verstärkt an Ionen leitenden Festkörpern geforscht. Bisher haben Lithiumionen leitende Festelektrolyte in der Batterietechnologie kaum Beachtung gefunden, da sie über eine wesentlich geringere ionische Leitfähigkeit verfügen. Da der Sicherheitsaspekt jedoch mit zunehmender Reaktivität der Elektrodenmaterialien an Relevanz gewinnt, könnten sich künftig die Prioritäten bei der Wahl des Elektrolytmaterials ändern. Denn Festelektrolyte<sup>[12]</sup> besitzen einen entscheidenden Vorteil: sie sind chemisch stabiler als konventionelle Flüssigelektrolyte. Außerdem sind feste Elektrolyte im Vergleich zu flüssigen, die leicht flüchtig und entflammbar sind, thermisch stabil. Hinzu kommt, dass sie gleichzeitig als Elektrolyt und Separator fungieren und somit das Risiko eines Kurzschlusses der Elektroden verhindern können.

Als Festelektrolyte können Lithiumionen leitende Gläser<sup>[13]</sup>, Keramiken<sup>[14]</sup> oder Polymere<sup>[15]</sup> verwendet werden. Aber auch Hybridmaterialien (z. B. Gele) zeigen vielversprechende Eigenschaften. Aus einer Kombination von Flüssig- und Festelektrolyten sind gelähnliche Quasi-Festelektrolyte hervorgegangen, die im besten Fall die Vorteile beider Aggregatzustände aufweisen. Beispiele hierfür sind großporige Polymere, die mit einer lithiumsalthaltigen Flüssigkeit getränkt wurden<sup>[16,17]</sup>, oder *soggy-sand*-Elektrolyte<sup>[18]</sup> die aus konventionellen Flüssigelektrolyten bestehen, die durch Zugabe von Nanopartikeln geliert wurden. In der vorliegenden Arbeit wird ein Quasi-Festelektrolyt aus Ionische Flüssigkeit und Nanopartikeln näher untersucht.

---

## 2. Aufgabenstellung

Bei den steigenden Anforderungen an die Energiedichte gewinnt der Sicherheitsaspekt in der Batterieentwicklung immer mehr Bedeutung. Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, ILs) sind attraktive Kandidaten für künftige Flüssigelektrolyten. Gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln zeichnen sie sich besonders durch ein breites elektrochemisches Fenster, einen zu vernachlässigenden Dampfdruck und durch thermische Stabilität aus<sup>[19,20]</sup>. Beide Eigenschaften sind gute Voraussetzungen für eine verbesserte Sicherheit im Umgang mit Batterien. Durch die Zugabe von Nanopartikeln können ILs zudem geliert werden und als Quasi-Festelektrolyt eingesetzt werden. In dieser Arbeit soll untersucht werden, wie sich die Änderung der mechanischen Eigenschaften auf den Ionentransport innerhalb des Systems auswirkt, da die Leitfähigkeit ein entscheidendes Kriterium für die Verwendung als Elektrolyt darstellt.

Als IL wurde 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMI-TFSI) ausgewählt, die bereits mehrfach als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien<sup>[20]</sup> eingesetzt wurde. Diese Flüssigkeit weist ein großes elektrochemisches Fenster und eine hohe ionische Leitfähigkeit auf. Es ist jedoch bekannt, dass die stark polarisierenden Lithiumionen in ILs durch mehrere Anionen komplexiert werden<sup>[21,22]</sup>. Durch diese Ionenwolke resultieren voluminöse, negativ geladene Lithiumionenspezies, wie z. B.  $\text{Li}(\text{TFSI})_4^{3-}$ . Der große hydrodynamische Radius dieser Spezies wirkt sich negativ auf die Lithiumüberführungszahl aus, da die komplexierten Lithiumionen weniger beweglich sind als „freie“ Lithiumionen.

Durch das Einbringen der Nanopartikel soll zum einen der Flüssigelektrolyt geliert und zum anderen der Diffusionskoeffizient der Lithiumionen erhöht werden. Es wird angenommen, dass die Lithiumionen bevorzugt mit den polaren Gruppen der Partikeloberfläche in Wechselwirkung treten und durch diesen konkurrierenden Effekt die Komplexbildung durch die Anionen abgeschwächt werden kann<sup>[23,24]</sup>.

Um den Einfluss dieser Oberflächenfunktionalität auf die Lithiumionen zu prüfen, sollen Nanopartikel mit verschiedener Funktionalität, z. B. oxidische und nitridische, in der IL dispergiert werden. Die Charakterisierung solcher Grenzflächeneffekte stellt jedoch eine Herausforderung dar, die nur durch das Zusammenspiel mehrerer komplementärer Messmethoden bewältigt werden kann. Mit Hilfe von elektrophoretischer und dynamischer Lichtstreuung kann die elektrochemische Doppelschicht an der Partikeloberfläche und deren Einfluss auf das Agglomerationsverhalten untersucht werden. Die Form der Agglomerate

wirkt sich auf die Netzwerkstabilität und die Leitfähigkeit der Gele aus. Aus diesem Grund sollen viskoelastische Untersuchungen und TEM-Aufnahmen Aufschluss über die Mikrostruktur geben; ergänzt durch die Kombination aus Leitfähigkeitsmessungen und PFG-NRM-Experimenten können Rückschlüsse auf den Ionentransport im Quasi-Festelektrolyten gezogen werden.

---

## B. THEORETISCHER HINTERGRUND

Das Forschungsgebiet der Kolloidchemie erhielt seinen Namen im Jahre 1861 von dem britischen Chemiker und Physiker Thomas Graham<sup>[25]</sup>, der das Wort Kolloid aus den griechischen Worten „κολλά“ (Leim) und „ειδοζ“ (Form, Aussehen) ableitete. Er beschäftigte sich mit der Adsorption von Gasen und deren Diffusion durch Flüssigkeiten und mit dem Permeationsverhalten von Dispersionen durch tierische Membrane. Er entdeckte, dass einige Lösungen, wie zum Beispiel Magnesiumsulfat in Wasser, durch Tierhaut dringen konnten, während andere, wie Gelatine- oder Stärkelösung, zurückgehalten wurden.

### 1. Kolloidale Dispersion

Als eine kolloidale Dispersion wird gemäß der IUPAC Definition<sup>[26]</sup> aus dem Jahr 1971 ein System benannt, in dem Teilchen einer kolloidalen Größe (d.h. 1 bis 1000 nm), unabhängig von dessen Aggregatzustand (ob fest, flüssig oder gasförmig), in einer kontinuierlichen Phase unterschiedlicher Zusammensetzung oder Zustands dispergiert sind.

In dieser Arbeit werden kolloidale Systeme aus Ionischer Flüssigkeit und Nanopartikeln hinsichtlich deren Einsatzmöglichkeiten in der Elektrochemie untersucht. Ionische Flüssigkeiten eignen sich aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften, wie gute Ionenleitfähigkeit, großes elektrochemisches Fenster und hohe thermische Stabilität, für die Verwendung als Elektrolyt. In Verbindung mit Nanopartikeln können sie geliert und als Quasi-Festelektrolyte eingesetzt werden<sup>[27-29]</sup>. Auf diese Weise kann das Spektrum der positiven Eigenschaften um den Vorteil ergänzt werden, dass ein Auslaufen aus der Zelle nicht mehr zu befürchten ist.

Zunächst werden in diesem Kapitel die einzelnen Komponenten näher vorgestellt, bevor in den Kapiteln B.2. – B.4. die Wechselwirkungen zwischen IL und Nanopartikeln und die daraus resultierenden physikalisch-chemischen Eigenschaften beschrieben werden.

#### 1.1. Ionische Flüssigkeiten

Der Begriff Ionische Flüssigkeit steht für ein geschmolzenes Salz, dessen Schmelzpunkt unter 100 °C liegt<sup>[19]</sup>. Der niedrige Schmelzpunkt resultiert aus strukturellen Eigenschaften der beteiligten Ionen: Eine gute Ladungsverteilung über große Moleküle, schwache



intermolekulare Wechselwirkungen (wie Wasserstoffbrücken etc.) und geringe Symmetrie führen zu einer geringen Koordination der Ionen und beeinträchtigen die Ausbildung eines starken Kristallgitters. Dies hat zur Folge, dass bereits die Zufuhr geringer thermischer Energie ausreicht, um die resultierende Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen.

Die erste Entdeckung eines Salzes, das bei Raumtemperatur flüssig ist, gelang im Jahr 1914 Walden<sup>[30]</sup> mit  $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ . Seitdem wurden unterschiedlichste Salze erforscht, deren Eigenschaften in mehreren Übersichtsartikeln<sup>[31-34]</sup> eingehend behandelt und zusammengefasst wurden. Die Klassifizierung Ionischer Flüssigkeiten wird meist anhand des Kations vorgenommen (Abb. B1.1). Es handelt sich meist um große organische Moleküle mit heteroatomarer Struktur: Übliche Vertreter sind alkylierte Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphoniumverbindungen.

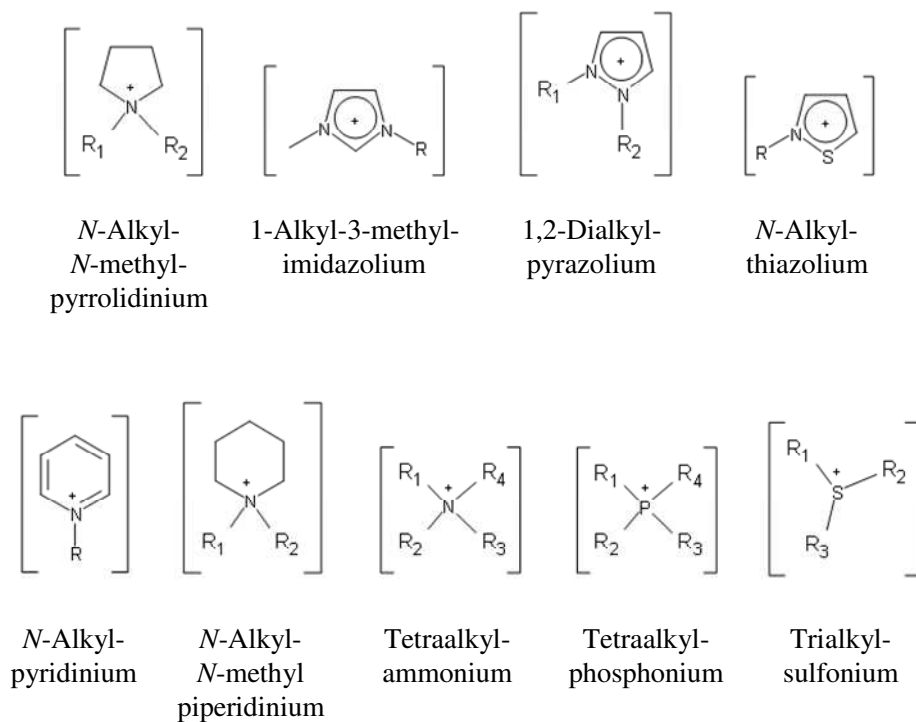


Abb. B1.1: Typische Beispiele für Kationen einer Ionischen Flüssigkeit mit den Substituenten

$R_{1,2,3,4}$  = aryl;  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$  mit  $n = 1, 3, 5, 7, 9$ ; etc.

Typische Beispiele für Anionen (Tab. B1) sind Halogenide oder komplexere Ionen (wie Borate oder Imide).

Tabelle B1: Beispiele für häufige Anionen einer IL, sowie deren Mischbarkeit mit Wasser.

Nicht mit Wasser mischbar	→	Mit Wasser mischbar
[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>
[TFSI] <sup>-</sup>	[CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	[NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>
[BR <sub>1</sub> R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> R <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[N(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>

Nach einer theoretischen Abschätzung sind ca. 10<sup>18</sup> unterschiedliche Kation/Anion-Kombinationen<sup>[35]</sup> möglich. Solch eine strukturelle Vielfalt birgt die Möglichkeit, abgesehen vom Schmelzpunkt auch andere Eigenschaften, wie Löslichkeit, Dichte und Viskosität, gezielt zu verändern. Durch Variation oder Modifikation der Ionen kann eine IL auf ein gegebenes Trenn- und Lösungsproblem spezifisch abstimmt werden. Aus diesem Grund werden ILs auch als *designer solvents*<sup>[36]</sup> bezeichnet.

In Industrie und Forschung finden ILs aufgrund ihrer zahlreichen und außergewöhnlichen Eigenschaften vielseitige Anwendung. Sie werden als alternative Lösungsmittel<sup>[36]</sup> in der organischen Synthese und Katalyse eingesetzt, als Schmiermittel im Maschinenbau verwendet und als Elektrolyte<sup>[19,20,27,28]</sup> in Batterien, Farbstoffsolarzellen und Kondensatoren erprobt.

Im Gegensatz zu konventionellen Lösungsmitteln weisen ILs einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck auf, sind deshalb schwer entflammbar und über einen großen Temperaturbereich thermisch stabil. Diese Faktoren tragen wesentlich dazu bei, die Sicherheit und die Effizienz chemischer Prozesse und Trenntechniken zu erhöhen. Da ILs im Allgemeinen erst ab 300 °C Zersetzungserscheinungen zeigen<sup>[31-34]</sup>, können Reaktionen auch bei hohen Temperaturen durchgeführt werden. Darüber hinaus kann das Reaktionsprodukt oftmals abdestilliert und das nichtflüchtige Lösungsmittel anschließend erneut verlustfrei eingesetzt werden. Dies ermöglicht kontinuierliche Reaktionsverfahren und vermindert die Umweltbelastung (*green solvents*)<sup>[35]</sup>. Auch in der homogenen Zweiphasenkatalyse wird dieser ökologische und ökonomische Vorteil ausgenutzt, indem Katalysatoren in der ionischen Phase gelöst und nach Reaktionsablauf recycelt werden.

Für die Verwendung als Elektrolyt werden hohe Anforderungen an das Material gestellt. Ein wesentliches Kriterium ist die Leistungsdichte eines Energiespeichers, die unter anderem durch die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt wird. Die ionische Leitfähigkeit der ILs ist mit 0,1 - 14 mS/cm<sup>[19]</sup> zwar 1-2 Größenordnungen kleiner als die Leitfähigkeit - herkömmlicher Flüssigelektrolyte, trotzdem besitzen ILs spezifische Eigenschaften, die sie für den Einsatz als Elektrolyt prädestinieren: Auch hier erweist sich der niedrige Dampfdruck

und die hohe thermische Stabilität der ILs als Vorteil. Traditionelle Lösungsmittel sind leicht flüchtig, was bei einer Leckage oder in einem offenen System, wie z.B. einer Lithium/Luft-Batterie, zu einem Verlust an Elektrolyt führt und die Langzeitstabilität beeinträchtigt. Außerdem sind herkömmliche organische Lösungsmittel leicht entflammbar und stellen im Ernstfall ein Sicherheitsrisiko dar. ILs hingegen sind nicht nur thermisch sehr stabil, sie zeichnen sich auch durch eine hohe chemische und elektrochemische Stabilität<sup>[19]</sup> aus. Durch diese Eigenschaften können hohe Potentialdifferenzen zwischen Anode und Kathode realisiert werden, ohne dass irreversible Nebenreaktionen beim Lade/Entladeprozess auftreten.

Um bei einer Beschädigung der Zelle ein Auslaufen des Elektrolyten zu verhindern, können Flüssigkeitelektrolyte durch Hinzufügen von Gelbildner immobilisiert werden<sup>[37]</sup>. Ein Beispiel hierfür ist die Zugabe von Nanopartikeln.

## 1.2. Nanopartikel

Die Größendimension von Nanopartikeln ist nicht exakt definiert. In der Materialwissenschaft steht der Ausdruck jedoch meist für eine kleine Ansammlung von Atomen oder Molekülen in der Größenordnung von 1 – 100 nm<sup>[38]</sup>. Das starke Interesse an der Nanotechnologie ist auf das besondere Verhältnis von Oberflächen- zu Volumenatomen zurückzuführen: Aufgrund des geringen Volumens befinden sich bei einem Nanopartikel überdurchschnittlich viele Atome an der Oberfläche des Körpers und weniger Atome im Körperinneren. Dieser Fakt ist ausschlaggebend dafür, dass Oberflächeneffekte an Bedeutung gewinnen, die bei makroskopischen Körpern meist durch Volumeneigenschaften überdeckt werden.

In diversen Bereichen haben sich die Grenzflächenphänomene der Nanotechnologie bereits als vorteilhaft erwiesen. Nanopartikel werden unter anderem Farben und Lacken als Pigment oder Füllstoff beigefügt oder in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie als Verdickungsmittel eingesetzt. Vielversprechende Einsatzbereiche sind auch die Katalyse, Trenn- und Aufbereitungsverfahren sowie Energiespeichersysteme.

In der Energiespeichertechnologie werden Nanopartikel in unterschiedlichsten Komponenten verwendet. In Brennstoffzellen beispielsweise werden Platin-Nanopartikel<sup>[39]</sup> als Katalysator eingesetzt. Da katalytische Prozesse auf mikroskopischer bzw. molekularer Ebene ablaufen, wirkt sich die hohe spezifische Oberfläche der Partikel sehr vorteilhaft auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. In wiederaufladbaren Batterien können Nanopartikel in Elektrodenmaterialien<sup>[1]</sup>, Elektrolyten bzw. Separatoren<sup>[1,2,18]</sup> verarbeitet werden. Bei

---

Elektroden ist die Einlagerung von Lithiumionen in makroskopischen Materialien problematisch, da sie oftmals mit einer drastischen Aufweitung des Kristallgitters einhergeht. Diese Volumenänderung ist bei Nanopartikeln hingegen deutlich geringer. Darüber hinaus wirkt sich die kleine Dimension der Teilchen positiv auf die elektrochemischen Eigenschaften der Interkalationsverbindungen aus, da die Diffusionspfade verkürzt sind. In Elektrolyten werden Nanopartikel zugesetzt, um die Beweglichkeit der Ionen zu verbessern. In verschiedenen heterogenen Materialien konnte nachgewiesen werden, dass Randschichteffekte zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen können.<sup>[18,40]</sup> Des Weiteren können Nanopartikel die mechanischen Eigenschaften eines Materials günstig beeinflussen: In Batterien werden aus sicherheitstechnischen Gründen Festelektrolyte oder Separatoren eingebaut, um zu gewährleisten, dass die beiden Elektroden unter keinen Umständen in Kontakt kommen. Mit Hilfe von Nanopartikeln können selbst Flüssigelektrolyte geliert und als Quasi-Festelektrolyten eingesetzt werden. Durch die Gelbildung kann der Elektrolyt bei einer Leckage nicht auslaufen und die Festigkeit des Materials stellt den Abstand zwischen den Elektroden sicher.

Der Effekt, den Nanopartikel auf die umgebende Matrix haben, hängt unter anderem stark von Parametern, wie Partikelgröße, Morphologie und Porosität der Teilchen, ab, die bei der Herstellung eingestellt werden können.

Die Herstellungsverfahren von Nanopartikeln können in zwei Gruppen unterteilt werden: in mechanisch-physikalische und in chemisch-physikalische Methoden<sup>[41]</sup>. Als mechanisch-physikalische Methoden werden Techniken bezeichnet, die makroskopische Materialien mit Hilfe geeigneter Zerkleinerungsmethoden pulverisieren („*top-down*“-Strategie). In Hochenergie-Kugelmøhlen können beispielsweise metallische und keramische Ausgangsmaterialien zu feinem Pulvern zermahlen werden. Bei solchen Mahlprozessen kann jedoch die Partikelform und die Partikelgrößenverteilung kaum kontrolliert werden. Eine gezielte Synthese ist durch das „*bottom-up*“-Verfahren realisierbar, wobei sich die atomare bzw. molekulare Selbstorganisation zu Nutze gemacht wird. Zu diesen Herstellungsmethoden gehören beispielsweise Fällungsverfahren, Sol-Gel-Synthesen und Aerosolprozesse. Über die beiden letztgenannten Techniken wurden die Partikel, die in dieser Arbeit verwendet wurden, hergestellt (s. Kap. C.2.).

Die Vielfalt an Synthesemöglichkeiten kann außerdem durch die Modifikation der Partikeloberfläche noch ergänzt werden. Die hydrophile Oberfläche von Siliziumdioxid-Partikel kann beispielsweise durch Verseifung der Silan-Gruppen in eine hydrophobe

Oberfläche mit langen Alkylketten verwandelt werden. Entscheidend für die Grenzflächeneffekte ist folglich nicht allein die Größe und Form der Teilchen, sondern auch die Anzahl und Art der funktionellen Gruppen auf deren Oberfläche. Die chemischen und physikalischen Wechselwirkungen in einem kollidalen System werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

---

## 2. Paarwechselwirkungen zwischen Kolloidteilchen

Als Ausgangspunkt zur Diskussion der Wechselwirkungen zwischen Ionischer Flüssigkeit und Nanopartikeln dient die DLVO-Theorie. Dieses Modell wurde entwickelt, um die Kräfte zwischen zwei geladenen Teilchen in einem Dispersionsmedium zu beschreiben und Rückschlüsse auf das Koagulationsverhalten der Dispersion ziehen zu können. Im Verlauf dieses Kapitels werden die Grenzen der klassischen DLVO-Theorie aufgezeigt und auf die Besonderheiten der Ionischen Flüssigkeit eingegangen. Die folgenden Herleitungen sind im Detail in einschlägigen Lehrbüchern<sup>[42-46]</sup> nachzulesen.

### 2.1. Van-der-Waals-Wechselwirkungen

*Van-der-Waals-Kräfte* sind schwache, ungerichtete Anziehungskräfte mit sehr geringer Reichweite und können in drei Arten von Wechselwirkungen unterteilt werden:

- *Keesom-Kräfte*, die bewirken, dass sich zwei permanente Dipole aneinander ausrichten (Orientierungseffekt),
- *Debye-Kräfte*, die auftreten, wenn ein Molekül mit permanentem Dipol in einem polarisierbaren Nachbarmolekül ein Dipolmoment induziert (Induktionseffekt), und
- *London-Kräfte*, die zwischen einem fluktuierenden und einem induzierten Dipol herrschen und für die Anziehung dipolfreier Moleküle verantwortlich sind.

Die *Londonschen Dispersionswechselwirkungskräfte* überwiegen in der Regel die anderen beiden Bestandteile, so dass die *Keesom-* und die *Debye-Kräfte* meist außer Acht gelassen werden.

Die *London-Theorie* lässt sich anschaulich anhand des *Bohrschen Atommodells* erklären. In diesem klassischen Modell kreist das Elektron um den Atomkern. Der Abstand des Elektrons zum Kern ist ein Maß für die Energie des Elektrons. Da die Energie auf atomarer Ebene gequantelt ist, kann ein Elektron nur diskrete Energieniveaus einnehmen und sich nur auf bestimmten Bahnradien bewegen. Der Radius  $a_0$  des Grundzustands kann über

$$a_0 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 h\nu} \quad (\text{B2.1})$$

berechnet werden, wobei  $e$  für die Elementarladung,  $\epsilon_0$  für die Permittivität von Vakuum,  $h$  für das *Plancksche Wirkungsquantum* und  $\nu$  für eine charakteristische Frequenz steht, die von der Energie des Grundzustands abhängt. Durch das ständige Kreisen des Elektrons weist ein Atom zwar kein permanentes Dipolmoment auf, doch führt die relative Position des Elektrons zum Kern zu einer zeitlich begrenzten asymmetrischen Ladungsverteilung und dadurch zu einem instantanen Dipolmoment der Größenordnung  $p_1 \approx a_0 e$ . Dieser vorübergehende Dipol erzeugt ein elektrisches Feld  $E$  in Abhängigkeit vom Abstand  $r$ .

$$E \approx \frac{p_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} \approx \frac{a_0 e}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (\text{B2.2})$$

Dieses Feld wirkt auf ein benachbartes Atom polarisierend und induziert ein Dipolmoment der Stärke  $p_2 = \alpha E$ , wobei die Polarisierbarkeit  $\alpha$  beschreibt, wie leicht die Elektronenhülle des Nachbaratoms durch das elektrische Feld beeinflusst wird. Der induzierte Dipol erzeugt ebenfalls ein elektromagnetisches Feld, das wiederum mit dem ursprünglichen Feld in Wechselwirkung tritt.

Unter der Annahme, dass die Polarisierbarkeit des Atoms proportional zu dessen Volumen ( $\alpha \approx 4\pi\epsilon_0 a_0^3$ ) ist, kann die *London-Gleichung* für die Dispersionsenergie zwischen den beiden Dipolen aus den vorangegangenen Formeln hergeleitet werden.

$$V(r) \approx -E \cdot p_2 = -\frac{p_1 p_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \approx -\frac{\alpha a_0^2 e^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \approx -2 \frac{\alpha^2 h \nu}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} = -\frac{C}{r^6} \quad (\text{B2.3})$$

wobei zugunsten der Übersichtlichkeit die stoffspezifischen Konstanten als  $C$  Term zusammengefasst werden.

Diese Gleichung ist jedoch nur bei einem geringen Kernabstand  $r$  der beiden Atome eine gute Näherung. Mit zunehmender Entfernung zwischen den Teilchen gewinnt der sogenannte Retardationseffekt an Bedeutung. Ist der Abstand zwischen den benachbarten Atomen groß, so hat sich das Feld des fluktuierenden Dipols bereits verändert, bevor es mit dem induzierten Feld in Wechselwirkung tritt. Konkret ist dieser Effekt bei Abständen über ca. 10 nm zu beobachten und wirkt sich auf den Potentialverlauf aus, indem dieser statt eines  $r^{-6}$  Verhaltens eher  $r^{-7}$  zeigt.

Auf molekularer Ebene werden die Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen näherungsweise mit dem *Lennard-Jones-Potential* beschrieben. Bei Annäherung der Teilchen

überwiegen zunächst die anziehenden *Van-der-Waals-Kräfte*, doch auf sehr geringem Abstand  $r$  überlappen die Molekülorbitale der Atome und die repulsiven Kräfte werden aufgrund des *Pauli-Verbots* dominierend. Die beiden gegenläufigen Effekte können in grober Näherung in folgender Gleichung zusammengefasst werden.

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{B2.4})$$

Dabei steht  $r_0$  für den Abstand, an dem Gesamtpotential der Teilchens gleich Null ist:  $V(r) = 0$ . Die Tiefe des Potentialminimums wird durch den Vorfaktor  $\epsilon$  bestimmt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung B2.1 des Gesamtpotentials zwischen zwei Argon-Atomen in Abhängigkeit ihres Abstands dargestellt.

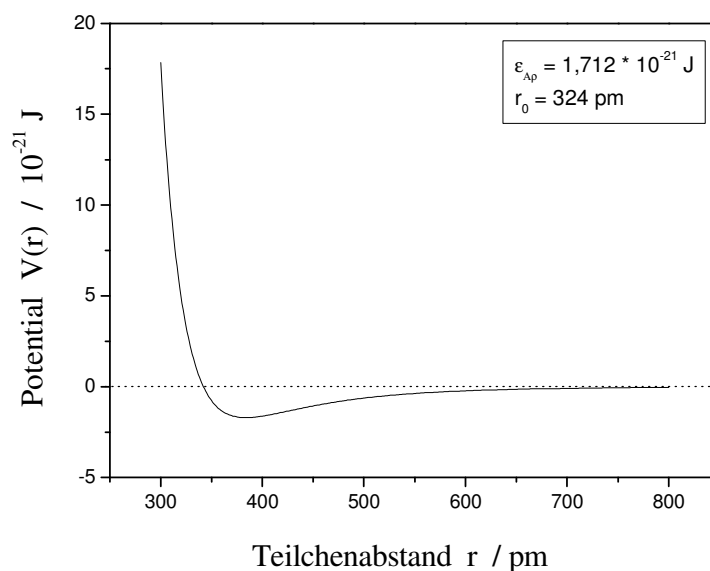


Abb. B2.1: *Lennard-Jones-Potential* von zwei Argon-Atomen.

Für die Beschreibung der *Van-der-Waals-Kräfte* zwischen makroskopischen Teilchen haben sich in der Literatur vorwiegend zwei Betrachtungsweisen durchgesetzt, die *Hamaker-* und die *Lifshitz-Theorie*.

Der *Hamaker-Ansatz* basiert auf der quantenmechanischen Betrachtung von *London*. Das Prinzip der Paarwechselwirkung einzelner Atome wird dabei auf die Partikelebene übertragen. Ein Kolloidteilchen wird gedanklich in seine Bestandteile aufgesplittet und als Anhäufung von Atomen betrachtet. Zur Berechnung der *Van-der-Waals-Kräfte* werden die



Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen paarweise aufsummiert. Nach Gleichung B2.3 kann das Potential zwischen zwei Atomen an den Positionen  $r$  und  $r'$  berechnet werden. Dann kann das Gesamtpotential  $V_{\text{vdW}}$  zwischen zwei makroskopischen Körpern als Funktion ihres Abstands mittels Integration über die Volumina der beiden Teilchen 1 und 2 bestimmt werden.

$$V_{\text{vdW}} = \iint -\frac{C}{|r-r'|^6} \rho_1 dV_1 \rho_2 dV_2 \quad (\text{B2.5})$$

wobei  $\rho_1$  und  $\rho_2$  für die Zahlendichte der Atome in Volumen  $V_1$  bzw.  $V_2$  stehen. Bei großem Teilchenabstand kann der Abstand  $|r-r'|$  durch den Oberflächenabstand  $D$  ersetzt werden. Für die Wechselwirkung ergibt sich dann folgende Beziehung.

$$V_{\text{vdW}} \approx -\left(\frac{A_{12}}{\pi^2}\right) \frac{V_1 V_2}{D^6} \quad (\text{B2.6})$$

$$\text{mit } A_{12} = \pi^2 \rho_1 \rho_2 C_{12} \quad (\text{B2.7})$$

Die *Hamaker-Konstante*  $A_{12}$  beschreibt die Wechselwirkung von Stoff 1 und Stoff 2. Dieser Parameter ist nur von stoffspezifischen Größen wie der Dichte oder der Polarisierbarkeit der beteiligten Substanzen abhängig (siehe London-Konstante  $C$  in Gl. B2.3), hingegen nicht von der Geometrie der Teilchen.

Die Gleichung B2.5 wurde für einige Geometrien analytisch gelöst, meist sind die Lösungen jedoch sehr kompliziert, weshalb die Probleme vorzugsweise numerisch gelöst werden. Die *Van-der-Waals-Kräfte* für zwei Kugeln mit den Radien  $R_1$  und  $R_2$  können wie folgt berechnet werden.

$$V_{\text{vdW}}(D) = -\frac{A_{12}}{6} \left( \frac{2R_1 R_2}{D^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{D^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left( \frac{D^2 - (R_1 + R_2)^2}{D^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right) \quad (\text{B2.8})$$

Für zwei gleichgroße Kugeln, deren Radius  $R$  sehr viel größer als der Oberflächenabstand  $D$  der Teilchen ist, lässt sich die Gleichung B2.8 stark vereinfachen.

$$V_{\text{vdW}}(D) = -\frac{A_{12} \cdot R}{12 \cdot D} \quad \text{für } D \gg R \quad (\text{B2.9})$$

---

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Teilchen im Vakuum. Um diese allgemeinen Formeln auf ein kolloidales System anzuwenden, muss der Einfluss des Elektrolyten mit einbezogen werden: Die Polarisierbarkeit des Dispersionsmittels kann die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen stark reduzieren.

Bei einer heterogenen Dispersion kann für die *Hamaker-Konstante*  $A_{132}$  zwischen den Substanzen 1 und 2 in Abhängigkeit von Lösungsmittel 3 eine Näherungsrechnung aufgestellt werden.

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}) \cdot (\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (\text{B2.10})$$

Diese Gleichung zeigt, dass die *Hamaker-Konstante*  $A_{213}$  negativ werden. Für  $A_{22} > A_{11}$  und  $A_{33} < A_{11}$  kann die *Van-der-Waals-Kraft* abstoßend werden. Im Vakuum oder zwischen gleichartigen Körpern sind die *Van-der-Waals-Kräfte* hingegen immer anziehend.

Die Wechselwirkung zwischen zwei gleichartigen Partikeln 2 über ein Dispersionsmedium 1 kann mit der *Hamaker-Konstante*  $A_{212}$  beschreiben und näherungsweise wie folgt berechnet werden.

$$A_{212} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2 \quad (\text{B2.11})$$

In späteren Arbeiten wurde der *Hamaker-Ansatz* erweitert, indem der Einfluss der elastischen Deformation der Körper erforscht und die Oberflächenrauigkeit berücksichtigt wurden.

Ein Nachteil der *Hamaker-Theorie* ist, dass die Addition der Paarwechselwirkungen ungenau ist, da Stärke und Ausrichtung der fluktuierenden Dipole nicht allein vom einzelnen Atompaar sondern auch von allen anderen Atomen im System abhängen. Außerdem müssen weitere Näherungsrechnungen angestellt werden, um der Abschwächung durch die retardierende *Hamaker-Konstante* Rechnung zu tragen. Trotz allem wird in der Praxis meist der *Hamaker-Ansatz* zur Berechnung der *Van-der-Waals-Kräfte* verwendet.

Bei der *Lifshitz-Theorie* handelt es sich um einen Kontinuumsansatz, in dem die atomare Struktur vernachlässigt wird. Die Wechselwirkungen zwischen ausgedehnten Körpern werden aus Volumeneigenschaften der Materialien berechnet.

Nähert sich eine Ladung  $Q_1$  im Medium 3 einer planaren Oberfläche 2 an, so wird sie an der Oberfläche reflektiert und erzeugt eine sogenannte „Spiegelladung“ der Größenordnung  $-Q_2(\epsilon_2 - \epsilon_3)/(\epsilon_2 + \epsilon_3)$ . Die Stärke des induzierten Dipolmoments  $p_2$  ist dabei von der

Polarisierbarkeit  $\alpha_2$  eines planaren Dielektrikums abhängig und kann über Permittivität des Festkörpers  $\epsilon_2$  und des Elektrolyten  $\epsilon_3$  ausgedrückt werden.

$$p_2 \alpha_2 \approx 2\epsilon_0 \epsilon_3 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \quad (\text{B2.12})$$

Die exakte Beschreibung der *Van-der-Waals-Anziehungskräfte* ist sehr komplex und aufwendig, daher wird meist ein praktikabler Mittelweg gewählt. Um eine effektive *Hamaker-Konstante* zu berechnen, werden die wiederum verschiedenen Annahmen der Lifshitz-Theorie herangezogen. Diese wird dann wiederum in die Gleichungen der *Hamaker-Theorie* eingesetzt. Nach der *Lifshitz-Theorie* ergibt sich für zwei identische Phasen 1 in Medium 3 folgende *Hamaker-Konstante*  $A_{131}$ .

$$A_{131} \approx \frac{3}{4} kT \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{2/3}} \quad (\text{B2.13})$$

Über die makroskopischen Größen Permittivität  $\epsilon$  und Brechungsindex  $n$  werden im ersten Term die Nullpunktsenergie der *Van-der-Waals-Kräfte* und im zweiten Term die Dispersionsenergie bestimmt.

In diesem Abschnitt wurden die Wechselwirkungen zwischen Partikeln aufgrund von *Van-der-Waals-Kräfte* beschrieben. Es wurde gezeigt, dass diese Kräfte zwischen zwei gleichartigen Partikeln immer anziehend sind. Würden ausschließlich *Van-der-Waals-Kräfte* zwischen den dispergierten Partikeln auftreten, würden diese koagulieren und als Niederschlag ausfallen. In einem dispersiven System spielen allerdings auch abstoßende Kräfte zwischen den Partikeln eine wichtige Rolle. Repulsiv wirken unter anderem Solvationskräfte oder Sterik. In der klassischen DLVO-Theorie hingegen wird allein die elektrostatische Abstoßung berücksichtigt, die im folgenden Kapitel im Detail beschrieben wird.

---

## 2.2. Elektrostatische Abstoßung

Mit den Gleichungen der Elektrostatik werden unbewegte elektrische Ladungen und statische elektrische Felder beschrieben. Dabei stellt sich die grundlegende Frage: Warum weist ein Partikel erfahrungsgemäß eine Oberflächenladung auf, sobald er in einem Elektrolyten dispergiert wird? Eine geladene Oberfläche hat in der Regel zwei Ursachen:

- (i) die Oberflächengruppen dissoziieren bzw. werden ionisiert oder
- (ii) die beiden Phasen der Grenzfläche zeigen eine unterschiedliche Affinität zu Ionen, was zu spezifischer Adsorption oder zu Ionenaustausch führt.

Auf der Oberfläche von Siliciumdioxid-Partikeln befinden sich SiOH-Gruppen, die in Wasser je nach pH-Wert mehr oder weniger stark deprotoniert vorliegen ( $\text{Si-OH} \rightarrow \text{Si-O}^- + \text{H}^+$ ). In direktem Kontakt mit einer geladenen Oberfläche werden im Elektrolyten entgegengesetzt geladene Ladungsträger angezogen und es entsteht ein Konzentrationsgradient  $\partial c/\partial x$  über Abstand  $x$  zur Oberfläche (Abb. B2.2), um den Potentialunterschied zwischen Festkörper und Dispersionsmedium auszugleichen.

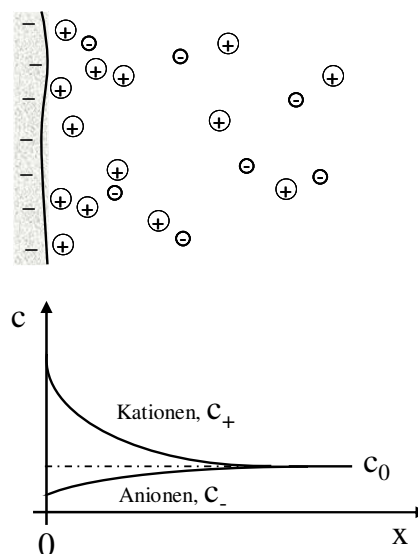


Abb. B2.2: Ionenverteilung  $c(x)$  im Dispersionsmedium in Abhängigkeit vom Abstand  $x$  zur Partikeloberfläche: Aufkonzentration der positiv geladenen Gegenionen nahe einer negativ geladenen Oberfläche.

Dieser Effekt wird als Ausbildung einer elektrochemischen Doppelschicht bezeichnet und kann anhand verschiedener Modellen in guter Näherung beschrieben werden.

### 2.2.1. Elektrochemische Doppelschicht

Das *Stern-Modell* verbindet das *Helmholtz-* und das *Gouy-Chapman-Modell* und beschreibt den Potentialverlauf  $\varphi(x)$  in verdünnten Elektrolyten anhand mehrerer Schichten in unterschiedlichem Abstand  $x$  (Abb. B2.3) zu einer geladenen, ungekrümmten Oberfläche.

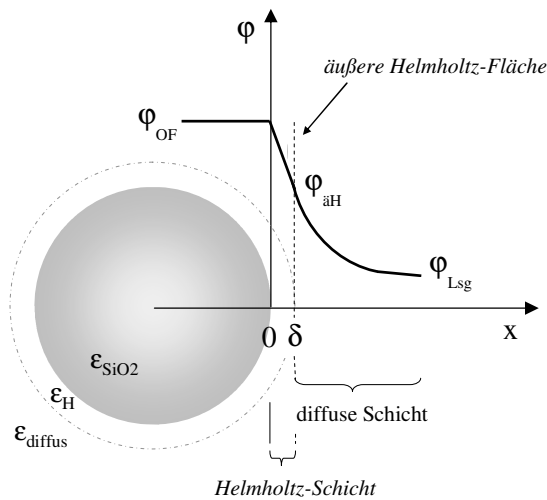


Abb. B2.3: *Stern-Modell* einer elektrochemischen Doppelschicht an einer geladener Partikeloberfläche OF veranschaulicht: Linearer Potentialabfall  $\varphi(x)$  in der *Helmholtz-Schicht*, exponentieller Abfall in der diffusen Schicht.

Die Schicht direkt an der Grenzfläche flüssig-fest wird als *Helmholtz-Schicht* oder auch als „starre“ Doppelschicht bezeichnet. Im *Helmholtz-Modell* wird die Überschussladung einer negativ geladenen Oberfläche durch eine Monolage festgebundener Kationen kompensiert. Diese positiv geladenen Gegenionen nähern sich bis auf den Abstand ihres solvatisierten Ionenradius' der Oberfläche. Nahe der geladenen Oberfläche ist dabei ist die *Coulomb-Anziehung* so stark, dass die thermische Bewegung der Teilchen demgegenüber zu vernachlässigen ist und sich eine geordnete Struktur ausbildet. Die Dicke der Monolage  $\delta$  wird als halber Durchmesser der solvatisierten Gegenionen definiert. Betrachtet man die Ionen näherungsweise als Punktladungen, kommen die Ladungsschwerpunkte aller Ionen auf der äußeren Begrenzung der *Helmholtz-Schicht*, auch *Helmholtz-Fläche* genannt, zu liegen. Der Potentialverlauf  $d\varphi$  über den ladungsfreien Raum der *Helmholtz-Schicht* kann demzufolge mit dem eines klassischen Plattenkondensators verglichen und als linear beschrieben werden.

$$\frac{d\varphi}{dx} = \text{konstant} \quad (\text{B2.14})$$

Der Potentialunterschied zwischen Oberfläche und *Helmholtz-Fläche* ergibt sich aus

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{OF}} - \varphi_{\text{äH}} = \frac{\delta}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot \frac{Q}{A} \quad (\text{B2.15})$$

wobei  $Q$  die Ladung der Oberfläche,  $A$  die Ausdehnung der Grenzfläche,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums und  $\epsilon_r$  die relative Permittivität der Elektrolytlösung ist.

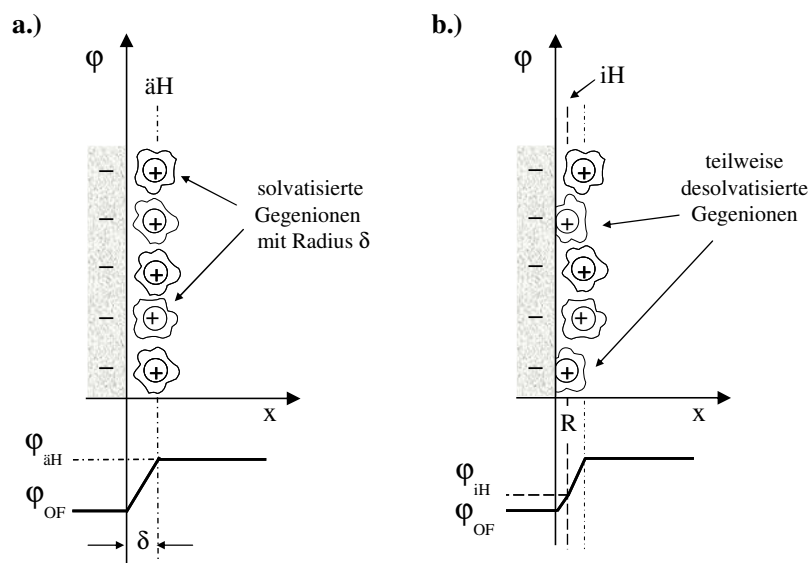


Abb. B2.4: Linearer Potentialverlauf in den *Helmholtz-Schichten*: a.) äußere *Helmholtz-Schicht* aus einer Monolage an Gegenionen, b.) innere *Helmholtz-Schicht* aus spezifisch adsorbierte Ionen mit dem Radius  $R$ .

In manchen Systemen ist es nötig, zwischen einer inneren und einer äußeren *Helmholtz-Schicht* zu differenzieren (Abb. B2.4). In der inneren *Helmholtz-Schicht* befinden sich spezifisch adsorbierte Ionen, die zusätzlich zur *Coulomb-Anziehung* eine chemische Affinität zur Oberfläche besitzen. Diese kann so dominant sein, dass selbst gleichgeladenen Teilchen an der Oberfläche gebunden werden. Dieser Effekt kann folglich das Oberflächenpotential sogar erhöhen. Bei der Annäherung streifen die Ionen ihre Solvathülle partiell ab und befinden sich in direktem Kontakt zur geladenen Partikeloberfläche. Entsprechend der äußeren *Helmholtz-Schicht*, wird der Potentialverlauf der inneren *Helmholtz-Schicht* ebenfalls als linear betrachtet. Der Abstand der Kondensatorplatten ist jedoch kleiner und beträgt nur die Schichtdicke eines desolvatisierten Ionenradius  $R$ .

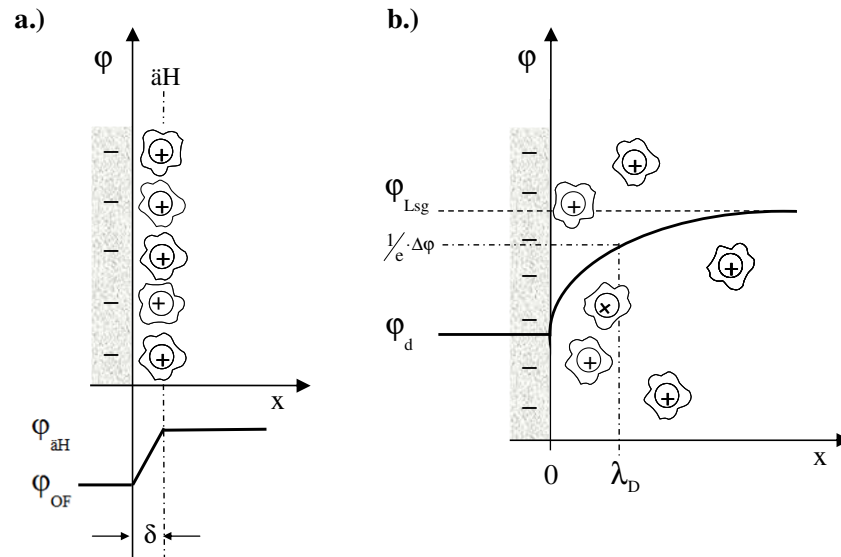


Abb. B2.5: Potentialverlauf in a.) *Helmholtz-Schicht* und im b.) *Gouy-Chapman-Modell*;  
 $\lambda_{\text{D}}$  = *Debye-Länge* zur Beschreibung der Dicke der diffusen Schicht.

Die äußere *Helmholtz-Schicht* (Abb. B2.5 a) besteht aus einer Monolage solvatisierter Ionen und wurde oben bereits ausführlich beschrieben. Jenseits der starren Doppelschicht ist die Oberflächenladung durch die Abschirmung der festgebundenen Ionen bereits teilweise kompensiert. Die resultierende *Coulomb-Anziehung* ist dadurch so weit abgefallen, dass die thermische Bewegung der Ionen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Die Doppelschicht wird zunehmend diffuser und entspricht dem *Gouy-Chapman-Modell* (Abb. B2.5 b). In dieser diffusen Schicht fällt das Potential  $\varphi(x)$  exponentiell auf das Potential der Lösung  $\varphi_{\text{Lsg}}$  ab und kann mathematisch als lineare Näherung der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (vgl. Gl. B2.27) wiedergegeben werden.

$$\varphi(x) - \varphi_{\text{Lsg}} = (\varphi_{\text{d}} - \varphi_{\text{Lsg}}) \cdot \exp\left(\frac{-x}{\lambda_{\text{D}}}\right) \quad (\text{B2.16})$$

Hier steht  $\lambda_{\text{D}}$  für die *Debye-Länge* (Gl. B2.25). Diese charakteristische Größe ist ein Maß für die Abschirmung des Potentials. Die *Debye-Länge* gibt an, über welche Distanz das Potential auf das  $1/e$ -fache abfällt ( $e$  = *Eulersche Zahl*), und wird deshalb als Dicke der diffusen Schicht betrachtet.

---

### 2.2.2. Poisson-Boltzmann-Theorie

Jeder geladene Körper erzeugt ein elektrisches Feld  $E$ , das wiederum auf elektrische Ladungen eine Kraft ausübt (*Coulomb-Kraft*). Wie sich die Ladungsdichte  $\rho$  und das daraus resultierende elektrische Feld auf die Elektrolytlösung auswirkt, ist von der Permittivität der Lösung abhängig und kann mit einer der *Maxwell-Gleichungen* beschrieben werden.

$$\nabla(\epsilon E) = \rho \quad (\text{B2.17})$$

Die Permittivität  $\epsilon$  ist ein Maß dafür, wie durchlässig ein Medium für elektrische Felder ist. Die Wirkung des elektrischen Felds wird in einem Medium meist abgeschwächt, da sich im Medium vorhandene Dipole am Feldvektor ausrichten und dadurch ein Polarisationsfeld erzeugen, das dem äußeren Feld entgegenwirkt.

Über den physikalischen Zusammenhang  $E = -\nabla\phi$  ist das Feld mit dem Potential verknüpft. Der Ausdruck (Gl. B2.17) kann demzufolge umgeschrieben werden.

$$\nabla(\epsilon \nabla\phi) = -\rho \quad (\text{B2.18})$$

Nach Umstellung erhält man die *Poisson-Gleichung*, die das elektrische Potential mit der Ladungsdichte verbindet.

$$\nabla \cdot (\nabla\phi) = \nabla^2\phi = \frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\epsilon} = -\frac{\rho}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (\text{B2.19})$$

wobei die konstante Permittivität  $\epsilon$  des Elektrolyten durch die Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  und die relative Permittivität der Lösung  $\epsilon_r$  ausgedrückt wird. Ausgehend von einer ausgedehnten planaren Grenzfläche ändert sich das Potential ausschließlich senkrecht zur Oberfläche, in Richtung  $x$  und  $y$  bleibt das Potential unverändert. Aus diesem Grund sind die partiellen Ableitungen nach  $y$  und  $z$  gleich null.

Die Ladungsdichte  $\rho$  ist die Summe über alle Ionen im Dispersionsmedium bestimmt. Unter der Annahme, dass in Lösung gegangene Ionen der Partikeloberfläche im Vergleich zur Dichte  $N_{v,i}$  der Ionensorte  $i$  im Elektrolyten zu vernachlässigen ist, ist die Ladungsdichte aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips gleich null.

$$\rho_{\text{bulk}} = \sum_i N_{v,i} z_i e = 0 \quad (\text{B2.20})$$



Wobei angenommen wird, dass ein Ion des Typs  $i$  die Ladung  $z_i e$  besitzt. Um den Abfall von Oberflächenpotential auf Lösungspotential berechnen zu können, ist es notwendig, die Ionenverteilung zu kennen. Die Lage eines einzelnen Ions ist von dem elektrochemischen Potential des Ions abhängig, das aus der Summe aus chemischem Potential und elektrischer Energie berechnet wird. Da das chemische Potential für alle Ionen des Typs  $i$  gleich ist, wird die Verteilung der Ionen durch die elektrische Arbeit  $w_i$  bestimmt, die verrichtet werden muss, um ein Ion aus der Lösung an einen Ort  $x$  zu bringen. Mathematisch kann dieser Zusammenhang durch folgende *Boltzmann-Verteilung* beschrieben werden.

$$\rho(x) = \rho_{\text{bulk}} \exp\left(-\frac{w_i(x)}{kT}\right) \quad (\text{B2.21})$$

Auf die lokale Ladungsdichte  $\rho(x)$  wirkt im Abstand  $x$  zur Oberfläche ein Potential  $\varphi(x)$ . Hierbei ist  $\rho_{\text{bulk}}$  die Ladungsdichte in unendlicher Entfernung zur Oberfläche, wo das Doppelschichtpotential bereits auf das Potential der Lösung  $\varphi_{\text{Lsg}}$  abgeklungen ist (Abb. B2.2). Bei dieser Berechnung ist zu beachten, dass mit  $w_i$  lediglich die elektrische Arbeit berücksichtigt wird. Zusätzliche Arbeit, die beispielsweise aufgrund von Reibungskräften im Lösungsmittel zu leisten ist, wird vernachlässigt.

$$w_i(x) = z_i e (\varphi(x) - \varphi_{\text{Lsg}}) = z_i e \psi(x) \quad (\text{B2.22})$$

Werden diese mathematischen Beziehungen (Gl. B2.20 bis B2.22) zusammengeführt und in die eindimensionale *Poisson-Gleichung* eingesetzt, ergibt sich die *Poisson-Boltzmann-Gleichung*.

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{ze\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} = -\frac{ze\rho_0}{\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \exp\left(-\frac{ze\psi(x)}{kT}\right) \quad (\text{B2.23})$$

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine nicht-lineare Differentialgleichung zweiter Ordnung, deren Lösung nicht trivial ist. Zur Vereinfachung kann die Gleichung B2.23 mit Hilfe der *Debye-Hückel-Näherung* linearisiert werden. Dieser Lösungsansatz wurde für die Beschreibung des Verhaltens starker Elektrolyte entwickelt, wird aber in der Literatur häufig auf kolloidale Dispersionen übertragen. Bei Kolloiden ist jedoch zu beachten, dass oftmals hohe Potentiale auftreten, die auf die Ladungsverteilung einen viel stärkeren Einfluss haben als die *Brownsche Molekularbewegung*. Aus diesem Grund kann die *Debye-Hückel-Näherung*

---

nur für den Spezialfall niedriger Potentiale,  $e|\Psi| \ll kT$ , angewandt werden. Bei Raumtemperatur ist  $\psi \leq 25\text{mV}$ . Diese Vereinfachung liefert für die meisten Anwendungen, häufig auch für Systeme mit Potentialen bis zu 50-80 mV, plausible Ergebnisse. Für niedrige Potentiale kann die Exponentialfunktion  $\exp(\pm x) = 1 \pm x$  vereinfacht werden. Daraus ergibt sich für einen monovalenten Elektrolyten die lineare *Poisson-Boltzmann-Gleichung*:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} \approx \frac{N_v e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r} \cdot \left( 1 + \frac{e\psi(x)}{kT} - 1 + \frac{e\psi(x)}{kT} \right) = \frac{2N_v \cdot e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \cdot \psi(x) \quad (\text{B2.24})$$

wobei der Vorfaktor des Potentials als Abschirmungsparameter  $\beta$  zusammengefasst wird. Der Kehrwert von  $\beta$  entspricht der in Kap. B2.2.1 bereits erwähnten *Debye-Länge*  $\lambda_D$ . Die Dicke der diffusen Doppelschicht ist allein vom Elektrolyten abhängig, hingegen nicht vom Oberflächenpotential.

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{2N_v \cdot e^2}} \quad (\text{B2.25})$$

Um die linearisierte *Poisson-Boltzmann-Gleichung* allgemein zu lösen, müssen zwei Randbedingungen definiert werden, um die beiden Integrationskonstanten  $C_1$  und  $C_2$  zu bestimmen.

$$\psi(x) = C_1 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) + C_2 \cdot \exp\left(\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.26})$$

Die Randbedingungen beziehen sich auf die Extrempunkte des Potentialverlaufs und legen fest, dass das Elektrolytpotential nahe der Oberfläche gleich dem Potential der geladenen Oberfläche  $\varphi(x=0) = \varphi_0$  entspricht und dass das Potential in unendlicher Entfernung zur Oberfläche gegen null strebt:  $\varphi(x \rightarrow \infty) = 0$ . Werden die resultierenden Integrationskonstanten  $C_1 = \varphi_{\text{OF}}$  und  $C_2 = 0$  in Gleichung B2.26 eingesetzt, ergibt sich folgende Vereinfachung (vgl. Gl. B2.16):

$$\psi(x) = \varphi_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.27})$$

Nach der *Debye-Hückel-Näherung* fällt das Potential im Elektrolyten mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche exponentiell ab. Da diese Vereinfachung jedoch nur für niedrige Oberflächenpotentiale  $\phi_0$  gültig ist, muss die *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (Gl. B2.23) für große Potentialunterschiede allgemein gelöst werden. Mit der Randbedingung, dass das Potential mit wachsender Entfernung zur Oberfläche gegen null divergiert, ergibt sich für die Ausbreitung des elektrischen Feldes:

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\sqrt{\frac{8N_v e kT}{\epsilon_0 \epsilon_r}} \cdot \sinh\left(\frac{e\psi(x)}{2kT}\right) \quad (\text{B2.28})$$

Aus dieser Differentialgleichung erhält man die exakte Lösung der *Poisson-Boltzmann-Gleichung*:

$$\psi(x) = \frac{2kT}{e} \cdot \ln \left( \frac{\exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) + 1 + \left(\exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{e\phi_0}{kT} - 1\right)\right)\right)}{\exp\left(\frac{e\phi_0}{kT}\right) + 1 - \left(\exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{e\phi_0}{kT} - 1\right)\right)\right)} \right) \quad (\text{B2.29})$$

In Abbildung B2.6 ist das Potential in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche für verschiedene Oberflächenpotentiale aufgetragen. Die Berechnungen nach der allgemeinen *Poisson-Boltzmann-Gleichung* weisen in der Nähe der Oberfläche einen Potentialabfall auf, der mit steigendem Oberflächenpotential ausgeprägter wird. In zunehmender Entfernung zur Oberfläche erreichen die Kurven einen Sättigungsbereich, so dass im Abstand einer *Debye-Länge* der Wert von 40 mV nie überschreiten wird. Vergleicht man die Ergebnisse der *Debye-Hückel-Näherung* (Gl. B2.27) mit denen der exakten Lösung (Gl. B2.29), stimmen die Kurven der beiden Ansätze für kleine Potentialunterschiede annähernd überein. Da jedoch der charakteristische Potentialabfall nahe der Oberfläche bei den Kurven, die nach der *Debye-Hückel-Näherung* berechnet wurden, nicht auftritt, liefert die linearisierte Gleichung stets überhöhte Werte. Bei hohen Oberflächenpotentialen wird dieser gravierende Unterschied deutlich.

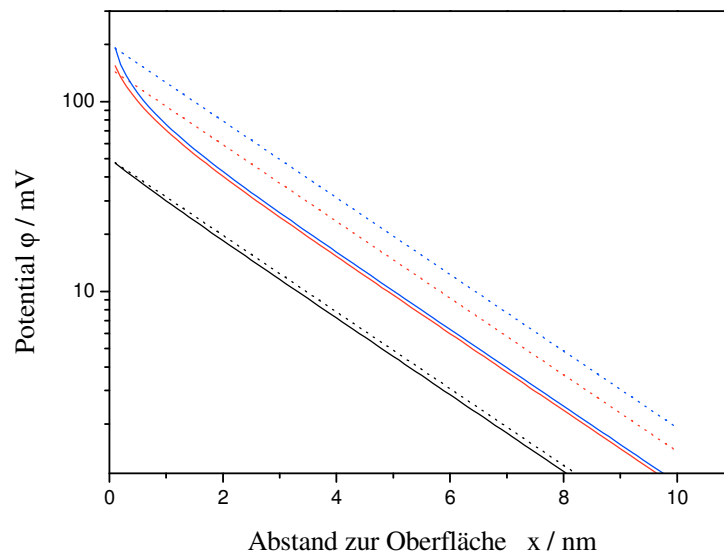


Abb. B2.6: Veranschaulichung der Abweichung zwischen der *Debye-Hückel-Näherung* (gestrichelte Linie) und der exakten Lösung der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* (durchgezogene Linie) anhand verschiedener Beispiele:  $\varphi_0 = 50$  mV (schwarz),  $\varphi_0 = 100$  mV (rot),  $\varphi_0 = 150$  mV (blau).

Das Oberflächenpotential wirkt sich den Potentialabfall in der Elektrolytlösung auf. Werden  $\text{SiO}_2$ -Partikel in Wasser dispergiert, sind die  $\text{SiOH}$ -Gruppen auf der Partikeloberfläche je nach pH-Wert und Elektrolytkonzentration unterschiedlich stark deprotoniert. Um aus der Anzahl an Oberflächenladungen das Oberflächenpotential eines Partikels zu berechnen, wurde die *Graham-Gleichung* entwickelt.

### 2.2.3. Graham-Gleichung

Auf der *Gouy-Chapman-Theorie* aufbauend wurde ein Zusammenhang zwischen Oberflächenpotential und Oberflächenladungsdichte entwickelt. Das Elektroneutralitätsprinzips bedingt, dass die Überschussladung  $\sigma$  auf der Partikeloberfläche vom Betrag her gleich der ionischen Überschussladung in der Doppelschicht ist. Die Überschussladung des Elektrolyten lässt sich berechnen, indem über die räumliche Ausdehnung der Doppelschicht integriert wird:

$$\sigma = -\int_0^{\infty} \rho \, dx \quad (\text{B2.30})$$

Die Ladungsdichte  $\rho$  der diffusen Doppelschicht kann wiederum durch die eindimensionale *Poisson-Gleichung* (Gl. B2.19) ausgedrückt werden. Wird gleichzeitig berücksichtigt, dass das Potential in unendlich großem Abstand zur Oberfläche auf null abfällt und somit auch der Gradient  $d\varphi/dx \big|_{z=\infty} = 0$  ist, ergibt sich folgende Vereinfachung:

$$\sigma = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \int_0^\infty \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = -\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=\infty} \quad (\text{B2.31})$$

Durch Einsetzen der Gleichung B2.28 wird die *Graham-Gleichung* erhalten.

$$\sigma = \sqrt{8N_v \cdot \varepsilon_0 \varepsilon_r kT} \cdot \sinh\left(\frac{e\varphi_0}{2kT}\right) \quad (\text{B2.32})$$

Für kleine Oberflächenpotentiale ( $\psi \leq 25\text{mV}$ ) kann der *Sinus hyperbolicus* als *Taylor-Reihe* entwickelt und nach dem ersten Glied abgebrochen werden. Diese Näherung stellt einen linearen Zusammenhang zwischen Oberflächenladung  $\sigma$  und Oberflächenpotential  $\varphi_0$  her:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \varphi_0}{\lambda_D} \quad (\text{B2.33})$$

In Abbildung B2.7 sind die mathematischen Ausdrücke B2.32 und B2.33 für verschiedene Konzentrationen eines monovalenten Elektrolyts graphisch veranschaulicht. Es wird deutlich, dass für große Potentialunterschiede die Proportionalität zwischen Oberflächenladungsdichte und Oberflächenpotential nicht mehr gegeben ist. Bei konstanter Oberflächenladungsdichte verringert sich das Oberflächenpotential mit steigender Salzkonzentration. In den meisten Fällen bleiben aber weder Oberflächenladung noch Oberflächenpotential konstant, wenn sich die Bedingungen in der Lösung ändern.

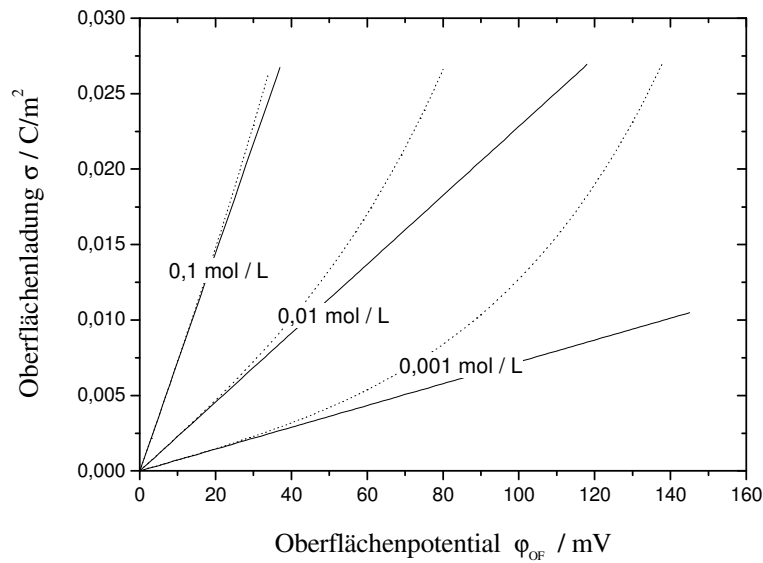


Abb. B2.7: Oberflächenladung in Abhängigkeit vom Oberflächenpotential für verschiedene Konzentrationen eines 1,1-Elektrolyten (0,1 M, 10 mM, 1 mM) berechnet nach der Graham-Gleichung (Gl. B2.32, durchgehende Linie) bzw. nach der Näherung (Gl. B2.33, gestrichelte Linie)

Wie viele funktionelle Gruppen auf einer Partikeloberfläche ionisiert sind, ist vom Elektrolyt abhängig. Die Oberflächengruppen sind selten vollständig dissoziiert, zudem werden die ionisierten Gruppen teilweise durch spezifisch adsorbierte Ionen aus der Lösung neutralisiert. Ausgehend von dem idealisierten Fall, dass nur Protonen an die ionisierten Oberflächengruppen eines  $\text{SiO}_2$ -Partikels anbinden können,



kann der Gleichgewichtszustand an der Oberfläche mit dem Massenwirkungsgesetz wiedergegeben werden. Die Dissoziationskonstante  $K_d$  dieser Reaktion ist über die Protonenkonzentration an der Oberfläche  $[\text{H}^+]_s$  ( $s = \text{surface}$ ), die Konzentration an negativ geladenen Oberflächengruppen  $[\text{O}^-]_s$  und die Dichte an nicht-dissoziierten Oberflächengruppen  $[\text{OH}]_s$  definiert:

$$K_d = \frac{[\text{O}^-]_s [\text{H}^+]_s}{[\text{OH}]_s} \quad (\text{B2.35})$$

Diese Gleichung kann mit dem Oberflächenpotential in Beziehung gesetzt werden, indem die Oberflächenladungsdichte über die Konzentration an geladenen Oberflächengruppen ausgedrückt werden:  $\sigma = -e [O^-]_s$ . Die maximale Oberflächenladungsdichte  $\sigma_0$  ist erreicht, wenn alle Oberflächengruppen des Partikels dissoziiert vorliegen. Sind die funktionellen Gruppen nur teilweise ionisiert, wird der Anteil der tatsächlich dissoziierten Gruppen mit dem Faktor  $\alpha$  angegeben.

$$K_d = \frac{\sigma_0 \alpha}{\sigma_0 (1 - \alpha)} \cdot [H^+]_s = \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \cdot [H^+]_0 \exp\left(\frac{-e\phi_0}{kT}\right) \quad (\text{B2.36})$$

wobei  $[H^+]_0$  für die Protonenkonzentration in der Lösung steht. Sind die Ladungsdichte  $\sigma_0$  und deren Dissoziationskonstante  $K_d$  bekannt,

$$\sigma = \sigma_0 \alpha = \frac{\sigma_0 K_d}{K_d + [H]_0 \exp\left(-\frac{e\phi_0}{kT}\right)} \quad (\text{B2.37})$$

können mit Hilfe der *Graham-Gleichung* (Gl. B2.32) die Oberflächenladung  $\sigma$  und das Oberflächenpotential  $\phi_0$  bestimmt werden

Bei einer sehr großen Dissoziationskonstante, d. h. die Protonen werden nur schwach gebunden und es liegt eine sehr hohe Oberflächenladung vor:  $\sigma \approx \sigma_0$ , ist die Oberflächenladungsdichte annähernd konstant und unabhängig von der Protonenkonzentration. In der Regel hat die Änderung des pH-Werts jedoch einen großen Einfluss auf die Oberflächenladungsdichte, so dass das Proton als Potential bestimmendes Ion bezeichnet wird (*potential determining ion*). Auch wenn der pH-Wert und die Salzkonzentration sich auf den Dissoziationsgrad der Oberflächengruppen auswirken, bleibt die Oberfläche in der Regel negativ geladen.

Eine amphotere Oberfläche, mit der sowohl Anionen als auch Kationen konkurrierend in Wechselwirkung treten können, kann je nach Elektrolyt positiv oder negativ geladen vorliegen. Ist die Anzahl der anionischen und kationischen Oberflächengruppen gleich, so dass die gemittelte Oberflächenladungsdichte gleich null ist, spricht man vom „isolektrischen Punkt“. Um die Oberflächenladung einer amphoteren Oberfläche zu berechnen, wird in der *Graham-Gleichung* jeder funktionellen Oberflächengruppe eine Dissoziationskonstante zugeordnet.

In den vorangegangenen Kapiteln wurden ausschließlich isolierte, statische Doppelschichten betrachtet. Kommt es in einer kolloidalen Dispersion zu einem Zusammenstoß zwischen zwei Partikeln, überlappen die Doppelschichten der beiden Partikel. Die Auswirkungen dieses Phänomens werden im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

#### 2.2.4. Spaltdruck zwischen zwei geladenen Oberflächen

Dissoziieren die Oberflächengruppen eines  $\text{SiO}_2$ -Partikels in Wasser, wirkt auf die Gegenionen die anziehende *Coulomb-Kraft* der ionisierten Oberflächengruppen und ein osmotischer Druck, der aus der gegenseitigen Abstoßung der gleichgeladenen Ionen im Elektrolyten herrührt. In Abbildung (B2.8) ist schematisch dargestellt, wie sich der Potentialverlauf  $\phi$  einer isolierten Doppelschicht ändert, wenn sich zwei gleich geladene Flächen annähern und einen Spalt mit der Dicke  $D$  bilden.

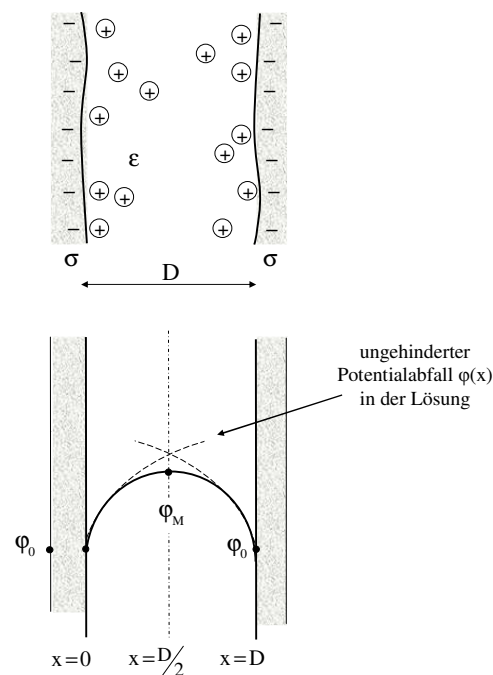


Abb. B2.8: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs  $\phi$  einer isolierten Doppelschicht (gestrichelte Linie) im Vergleich zum Potentialverlauf in einem Spalt der Dicke  $D$  zwischen zwei geladenen Flächen (durchgezogenen Linie).

Da sich die elektrochemischen Doppelschichten aufgrund der eingeschränkten Platzverhältnisse in einem Spalt überlagern müssen, ergibt sich daraus ein verändertes Konzentrationsprofil (vgl. Abb. B2.8). Wird der Abstand der Flächen weiter verringert, muss sich ein neues Gleichgewicht einstellen. Einige der dissoziierten Protonen gehen dabei wieder



eine Bindung mit den negativ geladenen Oberflächengruppen ein. Die elektrostatische Anziehungskraft der geladenen Oberflächen wirkt sich folglich attraktiv, der osmotische Druck hingegen repulsiv auf die Annäherung der Platten aus.

Der Spaltdruck  $P$  ist von der Ionenverteilung und dem chemischen Potential  $\mu$  der Ladungsträger abhängig

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{x,T} = \rho \left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{x,T} \quad (\text{B2.38})$$

und lässt sich aus der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* herleiten. Für einen 1,1-Elektrolyten ergibt sich für die linearisierte *Poisson-Boltzmann-Gleichung* im eindimensionalen Fall:

$$N_v e \cdot \left( \exp\left(\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{Lsg})}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{Lsg})}{kT}\right) \right) - \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = 0 \quad (\text{B2.39})$$

Wird diese Gleichung nach  $d\varphi$  integriert, ergibt sich der Spaltdruck als Integrationskonstante  $P$ .

$$N_v kT \left( \exp\left(\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{Lsg})}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{Lsg})}{kT}\right) \right) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = P \quad (\text{B2.40})$$

Der Druck zwischen den Oberflächen ist die Summe aus osmotischem Druck  $\Pi$  (erster Term) und *Maxwell-Druck* (zweiter Term). Letzterer resultiert aus der elektrostatischen Kraft, die jeweils von der einen geladenen Fläche auf die Ladungen der anderen Fläche wirkt. Da sich die elektrischen Felder der parallelen Oberflächen in der Spaltmitte gegenseitig aufheben, ist der *Maxwell-Druck* an dieser Position gleich null,  $d\varphi(x = D/2) / dx = 0$ .

Um den Exzess-Druck  $\Pi_{ex}$  (im Englischen eingeführt als „*disjoining pressure*“) zu berechnen, der aufgrund der geladenen Oberflächen auftritt, muss vom gesamten Spaltdruck der Anteil des osmotischen Drucks  $\Pi_0$  abgezogen werden, der generell in einer Lösung mit der Anzahldichte  $N_v$  an Ionen vorliegt.

$$\Pi_{ex} = P - \Pi_0 \quad (\text{B2.41})$$

Werden die Gleichungen (2.40) und (2.41) zusammengefasst ergibt sich mit  $\Pi_0 = 2kT N_v$  für den osmotischen Druck in einer Lösung ohne geladenen Oberflächen:

$$\Pi_{\text{ex}} = N_v kT \left( \exp\left(\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{\text{Lsg}})}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{e(\varphi(x) - \varphi_{\text{Lsg}})}{kT}\right) - 2 \right) - \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 \quad (\text{B2.42})$$

Diese Gleichung lässt sich für ein System im Gleichgewicht vereinfachen, denn unter diesen Bedingungen ist der Exzess-Druck über den gesamten Spalt konstant. Da der *Maxwell-Druck* in der Spaltmitte M gleich null ist, hängt der Exzess-Druck an dieser Stelle allein vom osmotischen Druck ab.

$$\Pi_{\text{ex}} = N_v kT \left( \exp\left(\frac{e(\varphi_M - \varphi_{\text{Lsg}})}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{e(\varphi_M - \varphi_{\text{Lsg}})}{kT}\right) - 2 \right) \quad (\text{B2.43})$$

Da sich sowohl das Oberflächenpotential  $\varphi_0$  als auch das Potential am Spaltmittelpunkt  $\varphi_M$  mit der Spaltdicke ändern, ist auch der Exzess-Druck abhängig vom Abstand der geladenen Oberflächen. Für niedrige Potentialdifferenzen kann die Reihenentwicklung der Exponentialfunktion vereinfacht werden, indem alle höheren Glieder nach dem quadratischen Term vernachlässigt werden:

$$\Pi_{\text{ex}} \approx \frac{N_v e^2}{kT} (\varphi_M - \varphi_{\text{Lsg}})^2 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{2\lambda_D^2} (\varphi_M - \varphi_{\text{Lsg}})^2 \quad (\text{B2.44})$$

Wenn der Abstand zwischen den Oberflächen so groß ist, dass sich die elektrochemischen Doppelschichten der beiden Platten nur gering überlappen,  $D \gg \lambda_D$ , kann die Potentialdifferenz näherungsweise als Summe der Potentiale zweier isolierter Doppelschichten ( $D \rightarrow \infty$ ) betrachtet werden. Der Potentialverlauf von zwei sich überlagernden Doppelschichten 1 und 2 ist in Abbildung B2.8 dargestellt. Für niedrige Potentiale kann der Verlauf nach Gleichung B2.27 näherungsweise berechnet werden:

$$\varphi_1(x) - \varphi_{\text{Lsg}} = (\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}}) \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.45})$$

und

$$\varphi_2(x) - \varphi_{\text{Lsg}} = (\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}}) \exp\left(-\frac{(D-x)}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.46})$$

wobei  $\varphi_0$  für das Oberflächenpotential einer isolierten Doppelschicht steht. Werden die Potentialdifferenzen aufsummiert, ergibt sich für einen Spalt der Dicke  $D$ :

$$\begin{aligned} (\varphi_M - \varphi_{\text{Lsg}}) &= \left(\varphi_1\left(\frac{D}{2}\right) - \varphi_{\text{Lsg}}\right) + \left(\varphi_2\left(\frac{D}{2}\right) - \varphi_{\text{Lsg}}\right) \\ &= 2(\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}}) \exp\left(\frac{-D}{2\lambda_D}\right) \end{aligned} \quad (\text{B2.47})$$

Wird dieser Ausdruck in Gleichung B2.44 eingesetzt, kann die Kraft pro Fläche berechnet werden, die bei der Verringerung der Spaltdicke den sich nähernden Oberflächen entgegenwirkt:

$$\Pi_{\text{ex}} = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r}{\lambda_D^2} (\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}})^2 \cdot \exp\left(-\frac{D}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.48})$$

Die Auswirkung der Überlappung der Doppelschichten auf die freie Enthalpie  $\Delta G$  verdeutlicht der folgende Zusammenhang:

$$\begin{aligned} \Delta G_A &= \frac{\Delta G}{A} = \int_{\infty}^D \Pi_{\text{ex}}(x) dx \\ &= \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r (\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}})^2}{\lambda_D} \exp\left(-\frac{D}{\lambda_D}\right) \end{aligned} \quad (\text{B2.49})$$

Das Annähern der Platten führt folglich zu einer Erhöhung der freien Enthalpie.

Für hohe Potentiale wird der allgemeine Ausdruck für die Potentialdifferenz (Gl. B2.28) verwendet.

$$\Delta G_A(D) = 64 N_v kT \lambda_D \cdot \tanh^2\left(\frac{e(\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}})}{4kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{D}{\lambda_D}\right) \quad (\text{B2.50})$$

Bei dieser Gleichung handelt es sich um eine wichtige Formel zur Beschreibung der DLVO-Theorie (Kap. B2.3). In der Herleitung wurde gezeigt, dass der Potentialverlauf für verdünnte Elektrolyten mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Theorie* beschrieben werden kann.

---

Welche Annahmen dabei zugrunde gelegt werden und wie sich diese Näherungen unter bestimmten Bedingungen auf die Vorhersagen für kolloidale Systeme auswirken, wird im nächsten Abschnitt aufgeführt.

### 2.2.5. Grenzen der Poisson-Boltzmann-Theorie

Die *Poisson-Boltzmann-Theorie* ist eine *mean-field*-Theorie, die den Potentialverlauf in verdünnten Elektrolyten beschreibt. Mit Hilfe verschiedener Verallgemeinerungen ist der Ansatz geeignet, um sich einen allgemeinen Überblick zu verschaffen. Für detailgetreue Studien ist der Kontinuumsansatz jedoch nur bedingt geeignet. Bei kolloidalen Systemen stößt die Theorie an ihre Grenzen, wenn es darum geht, die Ionenverteilung oder die Kräfte zwischen zwei Oberflächen sehr geringen Abstands vorherzusagen. Die folgenden Faktoren schränken die Aussagekraft der Theorie in dieser Hinsicht ein:

- (i) Die Ionen werden als Punktladungen betrachtet, wobei ihr Eigenvolumen und ihre chemische Struktur vernachlässigt werden. Diese Näherung führt zu Vorhersagen überhöhter Ionenkonzentration nahe der geladenen Oberfläche, da sich die Ionen räumlich ungehindert aufkonzentrieren können. Die Berücksichtigung der realen Ausdehnung sollte zu sterischer Abstoßung führen.
- (ii) Ionen im Elektrolyten werden nicht als einzelne Ladungsträger betrachtet, sondern als kontinuierliches Medium mit konstanter Permittivität  $\epsilon_r$  aufgefasst. Diese Annahme ist nahe der Partikeloberfläche nicht gültig (s. Abb. B2.3). Die hoch konzentrierte Elektrolytschicht an der geladenen Oberfläche weist im Vergleich zum übrigen Dispersionsmedium eine hohe Polarisierbarkeit auf. Nähern sich zwei Partikel bis auf wenige Nanometer an, wirken daher erhöhte *Van-der-Waals-Kräfte*, die weder in der *Poisson-Boltzmann-Theorie* noch in der *Lifshitz-Theorie* berücksichtigt werden. Dieser anziehende Effekt wird mit zunehmender Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  und steigender Valenz  $z$  der Gegenionen stärker.
- (iii) Die Verallgemeinerung der kontinuierlichen Ladungsverteilung bezieht sich ebenfalls auf die Oberflächenladung. In der Realität rührt die Oberflächenladungsdichte von ionisierten Oberflächengruppen oder spezifisch adsorbierten Ionen her. Diskrete Ladungsträger tragen in der Regel zum interpartikulären Kräftespiel einen attraktiven Anteil bei.

- (iv) Die Wechselwirkungen zwischen einem Ion und seinen benachbarten Ionen werden im *mean-field*-Ansatz als ein gemittelttes elektrisches Feld berechnet. Die individuellen Wechselwirkungen werden dabei nicht berücksichtigt und die Ionenkorrelationskraft unterschätzt.
- (v) Das *Poisson-Boltzmann-Konzept* berücksichtigt ausschließlich *Coulomb-Kräfte*. Andere Wechselwirkungen, wie z. B. Solvatationskräfte, werden vernachlässigt. Diese Phänomene sind kurzreichweitig und können als hydrophile oder hydrophobe Kräfte sowohl repulsiv als auch attraktiv oder oszillierend wirken.
- (vi) Es wird vorausgesetzt, dass die betrachteten Oberflächen selbst auf molekulare Ebene perfekt flach sind. Diese Annahme trifft auf die gekrümmten und teils porösen Partikeloberflächen nicht zu.

Es ist nicht möglich, die Auswirkungen der oben aufgelisteten Näherungen in Relation zu setzen. Teilweise dominieren die anziehenden Ionenkorrelationseffekte (ii, iii, iv), in manchen Fällen überwiegen repulsive Hydratationseffekte (v) und wieder andere Systeme können bis ins Detail mit Hilfe des Kontinuumsansatz beschrieben werden, weil sich gegenläufige Effekte zufällig ausgleichen.

---

### 2.3. DLVO-Theorie

In einer Dispersion wirken die *Van-der-Waals-Kräfte* zwischen gleichartigen Partikeln immer anziehend. Würden zwischen Kolloidteilchen nur *Van-der-Waals-Kräfte* auftreten, wäre zu erwarten, dass die dispergierten Teilchen aneinander haften bleiben, sobald sie bei ihrer thermischen Bewegung zusammenstoßen. Dieser Umstand würde dazu führen, dass die Partikel irreversibel größere Agglomerate bilden und als Niederschlag ausfallen. In den meisten Fällen kommen jedoch zusätzlich Abstoßungskräfte, wie elektrostatische Wechselwirkungen, zum Tragen.

Sind Siliciumdioxid-Partikel in einer wässrigen Lösung dispergiert, werden an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Festkörper Si-OH Gruppen deprotoniert und es bildet sich an der Partikeloberfläche eine elektrochemische Doppelschicht aus. Nähern sich zwei Nanopartikel einander an, nimmt die elektrostatische Abstoßung der gleichgeladenen Oberflächen stetig zu. Erst auf kurzer Distanz überwiegt die anziehende *Van-der-Waals-Kraft*.

In der klassischen DLVO-Theorie (benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) wird das Gesamtpotential (Abb. B2.9) eines sphärischen Partikels in Abhängigkeit vom Abstand  $D$  zum Stoßpartner über die Summe aus attraktiven (Gl. B2.9) und repulsiven Kräften (Gl. B2.50) berechnet:

$$V_{\text{gesamt}} = V_{\text{repulsiv}} + V_{\text{attraktiv}} = V_{\text{el}} + V_{\text{vdW}} \quad (\text{B2.51})$$
$$V(D) = 64 \pi R \cdot N_{\text{v}} kT \lambda_{\text{D}}^2 \cdot \tanh^2 \left( \frac{e(\varphi_0 - \varphi_{\text{Lsg}})}{4kT} \right) \cdot \exp \left( -\frac{D}{\lambda_{\text{D}}} \right) - \frac{A_{131} \cdot R}{12 \cdot D}$$

Die Stärke der *Van-der-Waals-Wechselwirkung* ist von der *Hamaker-Konstante*  $A$  des Partikelmaterials und des Dispersionsmediums abhängig (Gl. B2.11). Im Gegensatz zur Doppelschicht wird die *Hamaker-Konstante* durch eine Variation des pH-Werts oder der Elektrolytkonzentration nur gering beeinflusst. Aus diesem Grund kann das *Van-der-Waals-Potential* in erster Näherung als konstant betrachtet werden.

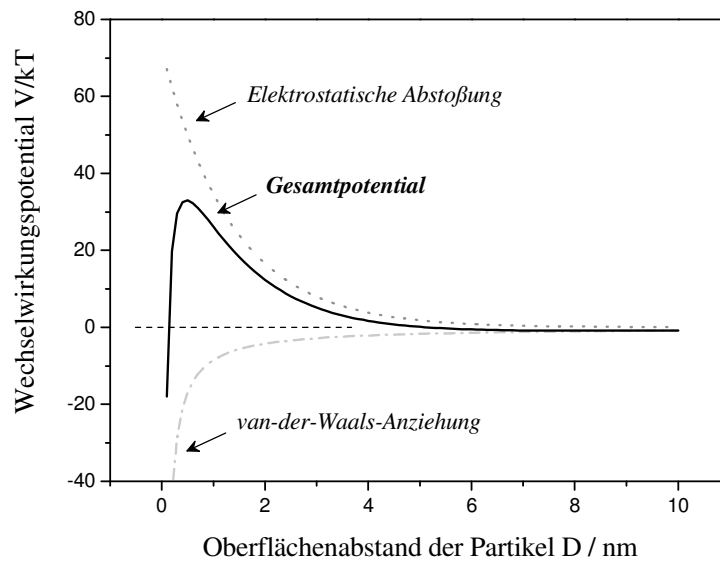


Abb. B2.9: Nach der klassischen DVLO-Theorie berechnetes Gesamtpotential eines Teilchens (mit dem Radius  $R = 7$  nm, Hamaker-Konstante  $A_H = 6 \cdot 10^{-20}$  J und dem Oberflächenpotential  $\phi_0 = 200$  mV) in einem monovalenten Elektrolyten der Konzentration  $c_0 = 50$  mM.

In den Abbildungen B2.10 und B2.11 wird anhand verschiedener Beispiele schematisch dargestellt, wie sich die Salzkonzentration, die Oberflächenladungsdichte und das Oberflächenpotential auf die elektrostatische Abstoßung und damit auf das Gesamtpotential auswirken.

- 1.) Nähern sich zwei stark geladene Partikel (z. B.  $\phi_0 = 200$  mV) in einem verdünnten Elektrolyten (Abb. B2.11a), steigt die elektrostatische Abstoßung stetig an, bis ein Maximalwert, auch Energiebarriere (Abb. B2.10) genannt, erreicht wird. Ist die kinetische Energie der Partikel nicht ausreichend, um auf einer angemessenen Zeitskala den Potentialberg zu überwinden, bleiben die Teilchen nach dem Zusammenstoß nicht aneinander haften. Es kommt nicht zur Koagulation, da das System kinetisch gehemmt bzw. kinetisch stabil ist.
- 2.) In konzentrierten Elektrolyten weist die Kurve des Gesamtpotentials ein sekundäres Minimum (Abb. B2.10) auf. Besitzen die Teilchen nicht ausreichend kinetische Energie, um die Energiebarriere zu überwinden, verharren die Partikel im Abstand des sekundären Minimums und bilden ein Flockulat oder sie bleiben in der Lösung dispergiert (Abb. B2.11 b). Kann das Potentialmaximum überwunden werden,

koagulieren die Partikel. Die Teilchen befinden sich dann in direktem Kontakt zueinander und damit im thermodynamisch günstigsten Zustand, dem primären Minimum (Abb. B2.10).

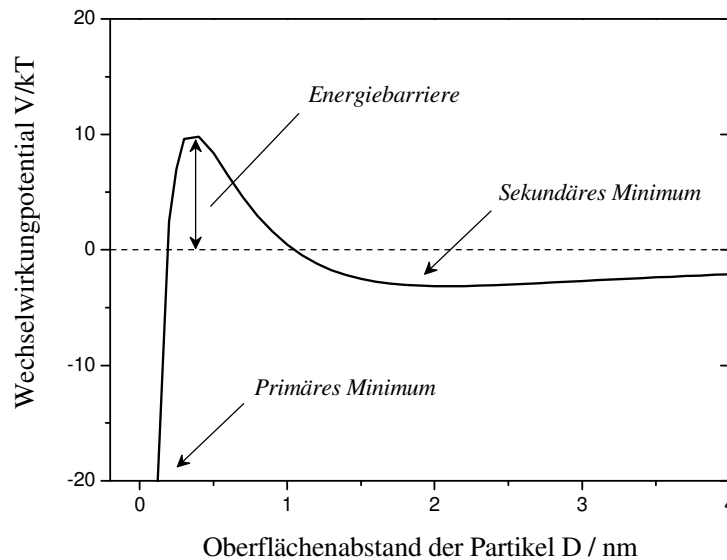


Abb. B2.10: Kennzeichnung einiger charakteristischer Kurvenmerkmale anhand des Beispiels b aus Abbildung (B2.11).

- 3.) Der Potentialverlauf von Partikeln mit niedriger Oberflächenladung bzw. niedrigem Oberflächenpotential zeigt eine geringere Energiebarriere (Abb. B2.11 c). Ein Grenzfall ist eine Potentialbarriere in der Größenordnung von  $kT$ . Jedes Teilchen hat aufgrund der *Brownschen Molekularbewegung* eine mittlere kinetische Energie von  $kT$ , so dass viele Partikel ausreichend Energie besitzen, um diese Hemmschwelle zu überwinden. Das führt zu einer langsamen Koagulation und zur Entmischung des dispersen Systems. Die Höhe der Energiebarriere wird außerdem von der Salzkonzentration beeinflusst. Mit steigender Salzkonzentration nimmt die Hemmschwelle stetig ab. Ab einer gewissen Konzentration (*critical coagulation concentration, ccc*) ist die Potentialbarriere so klein  $V(D) \leq 0$ , dass die Partikel ungehindert agglomerieren (schnelle Koagulation, Abb. B2.11 d). Ein solches System wird als instabile Dispersion bezeichnet.



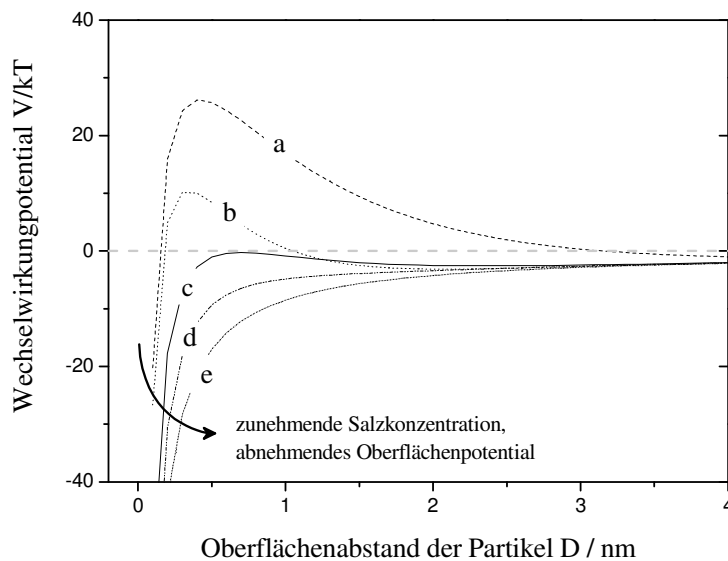


Abb. B2.11: Einfluss von Salzkonzentration, Oberflächenladung und Oberflächenpotential auf das Gesamtpotential eines Teilchens ( $R = 7 \text{ nm}$ ,  $A_H = 6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ ) in einem monovalenten Elektrolyten: a.)  $\phi_0 = 200 \text{ mV}$ ,  $c_0 = 0,1 \text{ M}$ ; b.)  $\phi_0 = 200 \text{ mV}$ ,  $c_0 = 0,4 \text{ M}$ ; c.)  $\phi_0 = 80 \text{ mV}$ ,  $c_0 = 0,2 \text{ M}$ ; d.)  $\phi_0 = 50 \text{ mV}$ ,  $c_0 = 0,2 \text{ M}$ ; e.)  $\phi_0 = 15 \text{ mV}$ ,  $c_0 = 0,2 \text{ M}$ .

- 4.) Geht die Partikelladung oder das Oberflächenpotential gegen null, ist die elektrostatische Kraft zu vernachlässigen. In diesem Spezialfall sind Gesamtpotentialkurve und *Van-der-Waals-Kurve* identisch (Abb. B2.11 e). Die Partikel erfahren über die gesamte Distanz eine starke Anziehungskraft, daher bleiben die Partikel nach einem Zusammenstoß irreversibel aneinander haften (thermodynamisch günstigster Zustand).

Der wichtigste Faktor, der die Stabilität einer kolloidalen Dispersion beeinflusst, ist das Oberflächenpotential oder die Oberflächenladungsdichte der Partikel. Diese Größen können herabgesetzt werden, indem ionisierte Oberflächengruppen durch Bindungsknüpfungen neutralisiert werden und/oder die Ladungsabschirmung durch die Doppelschicht verbessert wird, indem die Elektrolytkonzentration erhöht wird. Bleibt die Oberflächenladung auch bei erhöhter Salzkonzentration weiterhin hoch, können die Partikel trotzdem koagulieren. Unter diesen Umständen verharren die Teilchen im Abstand des zweiten Minimums. Die Haftung ist geringer und daher reversibel. Durch Energieeintrag, der beispielsweise beim Scheren oder Rühren der Dispersion entsteht, kann eine solche Bindung rückgängig gemacht werden. Auf

---

die Reversibilität und die Kinetik des Koagulationsprozesses wird in Kapitel B3 näher eingegangen.

Die DLVO-Theorie wurde Ende der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts entwickelt, um ein allgemeines Verständnis für das Wechselspiel zwischen attraktiven und repulsiven Kräften in einer kolloidalen Dispersion zu schaffen. Seither dient diese Theorie als Grundlage für weiterführende Arbeiten in der Kolloidchemie. In der Herleitung werden viele Näherungen (s. Kap. B2.2.5) angewandt und verschiedene Einflüsse, wie beispielsweise die Solvatationskraft oder die Sterik, nicht berücksichtigt. Mit den oben genannten Gleichungen können die Wechselwirkungen nur dann exakt beschrieben werden, wenn die Oberflächen mindestens eine *Debye-Länge* (Gl. B2.25) voneinander entfernt sind. Das hat zur Folge, dass einige Phänomene mit der DLVO-Theorie nicht erklärt werden können. Um diese Effekte untersuchen zu können, muss die Theorie sinnvoll erweitert werden.

## 2.4. Grenzfläche SiO<sub>2</sub>/Ionischer Flüssigkeiten

Der klassischen DLVO-Theorie liegt die *Gouy-Chapman-Theorie* zur Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht zugrunde. Für die klassischen wässrigen Elektrolyte stimmen die Vorhersagen dieses Modells gut mit den experimentell gefundenen Werten überein<sup>[46]</sup>. Bei der Ionische Flüssigkeit (Kap. B1.1) handelt es sich jedoch um ein hochkonzentriertes Dispersionsmedium. Der Potentialabfall in Ionischen Flüssigkeiten lässt sich daher nicht mit den klassischen Doppelschichtmodellen beschreiben. Das *Gouy-Chapman-Modell* muss daher um eine Komponente erweitert werden, wie es beispielsweise Kornyshev<sup>[47]</sup> *et al.* vorgeführt: In einem *mean-field*-Ansatz werden die in Kapitel B2.2.5. genannten Näherungen aufgegriffen, allerdings mit dem Unterschied, dass die Ionen nicht als Punktladung definiert werden, sondern ihr Eigenvolumen berücksichtigt wird:

Um den Ladungsträgern ein definiertes Volumen zuweisen zu können, wird der Elektrolyt als ein diskretes Gitter betrachtet. Auf diese Weise können die Ionen räumlich angeordnet werden. Jeder Gitterplatz ist ein möglicher Aufenthaltsort, so dass die Elektrolytkonzentration über den Besetzungsgrad  $\gamma$  ausgedrückt werden kann. In Abbildung B2.12 wird die Ionenverteilung auf einem Gitter exemplarisch nahe einer negativ geladenen Oberfläche für einen verdünnten und einen konzentrierten Elektrolyten schematisch dargestellt.

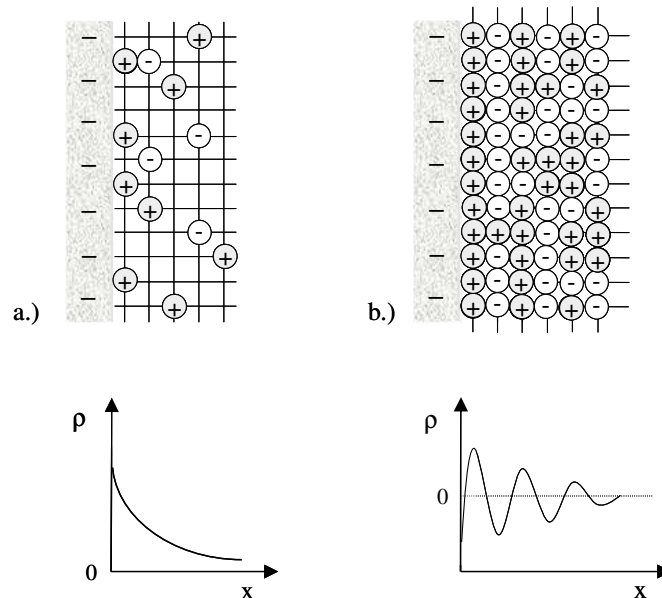


Abb. B2.12: Anordnung der Ionen auf einem diskreten Gitter nahe einer geladenen Oberfläche und die daraus resultierende Ladungsverteilungsdichte  $\rho$  für a.) einen verdünnten (Besetzungsgrad  $\gamma = 0,27$ ) und b.) einen konzentrierten Elektrolyten ( $\gamma = 1$ ).

Das Konzentrationsprofil von einem verdünnten Elektrolyten (Abb. B2.12 a) gleicht dem des *Gouy-Chapman-Modells* (vgl. Abb. B2.5). In einem konzentrierten Elektrolyten können elektrostatische Kräfte und sterische Wechselwirkungen zu dem Effekt der Ladungsüberkompensation führen (Abb. B2.12 b): Nahe der negativ geladenen Oberfläche lagert sich ein Überschuss an positiv geladenen Gegenionen an. Dabei entsteht in der ersten Schicht eine positive Nettoladung, die wiederum das Anordnen einer Monolage negativ geladener Ionen provoziert. Mit jeder weiteren Schicht wird ein Teil der Überschussladung kompensiert, bis Elektroneutralität erreicht ist. Die Doppelschicht dehnt sich daher über einige Ionenlagen aus, so dass das Oberflächenpotential in einer konzentrierten Lösung nicht so steil abfällt, wie es mit Hilfe des *Gouy-Chapman-Modells* vorhergesagt wird.

In die Berechnung der freien Enthalpie  $\Delta G$  eines solchen Systems fließen mehrere Beiträge ein: die elektrostatischen Wechselwirkungen der Ionen mit der geladenen Oberfläche, die *Coulomb-Kräfte* zwischen gleichgeladenen und entgegengesetzt geladenen Ionen sowie ein Entropie-Term, der die verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten  $W$  der Ladungsträger auf dem Gitter berücksichtigt.

$$\Delta G = (N_+ - N_-)e\psi(x) + N_+^2 \cdot B_+ + N_-^2 \cdot B_- + N_+N_- \cdot C - kT \cdot \ln(W) \quad (\text{B2.52})$$

Dabei stehen  $N_+$  und  $N_-$  für die Anzahl der Kationen und der Anionen;  $\Psi$  ist das Potential in Entfernung  $x$  zur geladenen Oberfläche;  $e$  ist die Ladung der Ionen, da für ionische Flüssigkeiten  $z = 1$  angenommen wird; und  $B_+$ ,  $B_-$  und  $C$  sind Konstanten für die kurzreichweitigen Wechselwirkungen zwischen Kationen, zwischen Anionen sowie zwischen Kationen und Anionen.

In dem vereinfachten Modell werden die kurzreichweitigen Wechselwirkungen nicht berücksichtigt, d. h.  $B_+ = B_- = C = 0$  (analog zum *Gouy-Chapman-Modell*, Kap. B2.2.1). Darüber hinaus wird angenommen, dass das Volumen des Systems bei einer Änderung des Potentials konstant bleibt. Sind die Ionen der ionischen Flüssigkeit unterschiedlich groß oder können sich aufgrund spezieller Wechselwirkungen (z. B.  $\pi$ -stacking) räumlich günstig anordnen, könnte eine Neuordnung zu Volumenabweichungen führen.

Aus Gleichung 2.52 lässt sich das elektrochemische Potential der Ionen berechnen. Werden die kurzreichweitigen interionischen Wechselwirkungen vernachlässigt und das elektrochemische Potential gleich dem chemischen Potential im Volumen gesetzt, so ergeben sich folgende Ausdrücke für die Verteilung der Kationen  $N_+$  und Anionen  $N_-$ :

$$N_+(x) = \frac{\bar{N}}{2} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{e\psi(x)}{kT}\right)}{1 - \gamma + \gamma \cdot \cosh\left(\frac{e\psi(x)}{kT}\right)} \quad (\text{B2.53})$$

$$N_-(x) = \frac{\bar{N}}{2} \cdot \frac{\exp\left(\frac{e\psi(x)}{kT}\right)}{1 - \gamma + \gamma \cdot \cosh\left(\frac{e\psi(x)}{kT}\right)} \quad \text{mit } \gamma = \frac{\bar{N}}{N}$$

Der Besetzungsgrad  $\gamma$  wird über die Gesamtzahl  $\bar{N}$  der Ionen im Volumen und alle im System verfügbaren Gitterplätze  $N$  definiert. Da die Ionen aufgrund der vorgegebenen Anzahl an Gitterplätzen nicht beliebig dicht gepackt werden können, gibt es eine maximale Ionendichte, die auch bei starker Polarisierung nicht überschritten werden kann (*lattice-saturation effect*).

Die dichteste Packung einer Ionischen Flüssigkeit tritt in gefrorenem Zustand auf. Beim Schmelzen nimmt das Volumen einer Ionischen Flüssigkeit zu und der durchschnittliche Abstand zwischen den Ionen wird größer. Dieser Effekt kann durch einen geringeren Besetzungsgrad  $\gamma < 1$  ausgedrückt werden.

Wird die Ionische Flüssigkeit mit einem Lösungsmittel (z. B. Aceton) verdünnt, kann dies ebenfalls mit einem abnehmenden Besetzungsgrads erfasst werden. Bei starker Verdünnung ( $\gamma \rightarrow 0$ ) geht die Verteilungsfunktion aus Gleichung B2.53 in eine *Boltzmann-Verteilung* über. Damit ist die *Gouy-Chapman-Theorie* ein Grenzfall des vorliegenden Modells.

Aus Gleichung B2.53 lässt sich das Ladungsdichteprofil eines konzentrierten Elektrolyten als Funktion der Entfernung  $x$  zur geladenen Oberfläche berechnen:

$$\rho(x) = e \cdot (N_+(x) - N_-(x)) = -e\bar{N} \cdot \frac{\sinh\left(-\frac{e\psi(x)}{kT}\right)}{1 - 2\gamma \sinh^2\left(\frac{e\psi(x)}{2kT}\right)} \quad (\text{B2.54})$$

Durch Einsetzen dieser Gleichung in die *Poisson-Gleichung* (Gl. B2.23) ergibt sich ein mathematischer Zusammenhang zwischen Potential und Ladungsdichte.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{e\bar{N}}{\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{\sinh\left(-\frac{e\psi(x)}{kT}\right)}{1 - 2\gamma\sinh^2\left(\frac{e\psi(x)}{2kT}\right)} \quad (\text{B2.55})$$

Eine numerische Lösung<sup>[47]</sup> dieser Gleichung liefert den Potentialverlauf in Abbildung B2.13. Der Besetzungsgrad wird dabei variiert, um den Übergang von einem konzentrierten Elektrolyten ( $\gamma = 1$ ) zu einer verdünnten Lösung ( $\gamma = 0$ ) zu veranschaulichen.

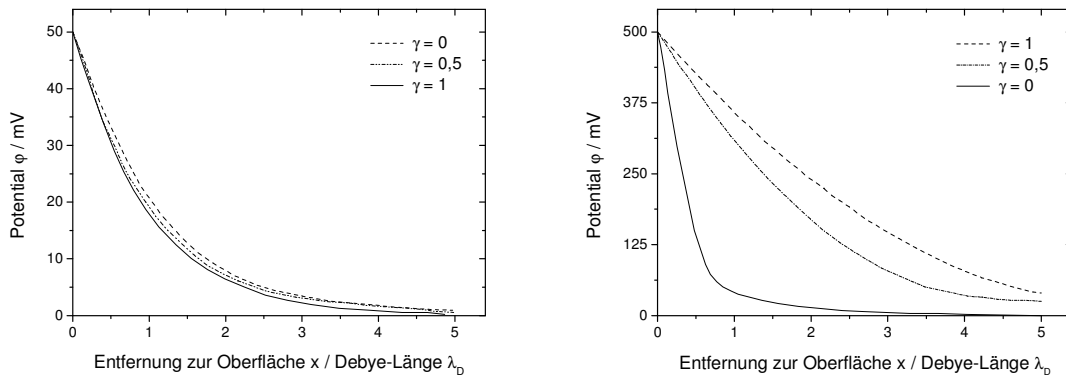


Abb. B2.13: Potentialverlauf nahe einer positiv geladenen Fläche ( $\phi_0 = 50$  mV (links) und  $\phi_0 = 500$  mV (rechts)) nach dem Gittermodell von Kornyshev. Die verschiedenen Besetzungsdichten  $\gamma$  verdeutlichen den Übergang zum *Gouy-Chapman-Modell*<sup>[47]</sup>.

Normiert auf die *Debye-Länge* ergibt sich für den Fall kleiner Oberflächenpotentiale  $\phi_0$  (Abb. B2.13 a) ein ähnlicher Potentialverlauf in verdünnten und konzentrierten Elektrolyten. Das Eigenvolumen der Ionen ist in diesem Fall nicht ausschlaggebend. Bei einer stark geladenen Oberfläche (Abb. B2.13 b) hingegen unterscheidet sich der Potentialverlauf in konzentriertem und verdünntem Medium erheblich. Der Grenzfall ( $\gamma \rightarrow 0$ ), bei dem das Gittermodell in das *Gouy-Chapman-Modell* übergeht, weist einen sehr steilen Potentialabfall nahe der Oberfläche auf. Da in der Auftragung der Oberflächenabstand auf die *Debye-Länge*  $\lambda_D$  normiert ist, wird anschaulich gezeigt, dass die *Debye-Länge* für verdünnte Elektrolyte ein sinnvolles Maß zur Angabe der Doppelschichtdicke ist. Der Potentialabfall in konzentrierten Elektrolyten hingegen ist weniger steil, da sich der Einfluss des Eigenvolumens bemerkbar macht (*lattice-saturation-Effekt*): Die zum Ausgleich der Oberflächenladung nötigen Gegenionen können nicht ausreichend dicht gepackt werden, so

dass sie sich über mehrere Schichten verteilen müssen und die Doppelschicht ausdehnen. Mit zunehmendem Oberflächenpotential nimmt daher auch die Dicke der Doppelschicht zu.

Der *Kornyshev-Ansatz* wurde ursprünglich zur Beschreibung von elektrochemischen Doppelschichten an Metallelektroden entwickelt. Um die Kräfte zwischen Ionischer Flüssigkeit und Umgebung besser zu verstehen, wurden in den letzten Jahren verschiedene Grenzflächen, wie z. B. IL/Vakuum<sup>[48]</sup>, IL/Wasser<sup>[49]</sup> und IL/Festkörper<sup>[48,50,51]</sup>, untersucht. Mit Hilfe von experimentellen und theoretischen Methoden wurden die räumliche Ausrichtung der einzelnen Ionen nahe der Oberfläche sowie die Ladungsdichteverteilung in der Ionischen Flüssigkeit analysiert.

An der Grenzfläche IL/SiO<sub>2</sub><sup>[48,51]</sup> treten die Anionen der IL stärker mit der Oberfläche in Wechselwirkung als die Kationen. Für das System SiO<sub>2</sub>/BMI-TFSI (1-Butyl-3-methylimidazolium-bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imid) wurde in MD-Simulationen<sup>[48]</sup> festgestellt, dass die elektronegativen Sauerstoff-Atome der TFSI-Anionen mit 60% der Silanol-Oberflächengruppen Wasserstoffbrücken bilden. Dies kann wahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, dass die übrigen Hydroxyl-Gruppen aufgrund sterischer Hinderung nicht interagieren können. Abgesehen von diesen „gebundenen“ Anionen befinden sich in der ersten Schicht (Abb. B2.14, links) fast ebenso viele Kationen, die den negativen Ladungsüberschuss kompensieren. In Abbildung B2.14 (rechts) ist die Verteilungsdichte der Anionen und Kationen in Abhängigkeit der Entfernung  $z$  zur Oberfläche dargestellt. Nahe der Oberfläche bildet die IL eine geordnete Struktur aus Ionenlagen aus. Erst im Volumen verliert sich diese Ordnung.

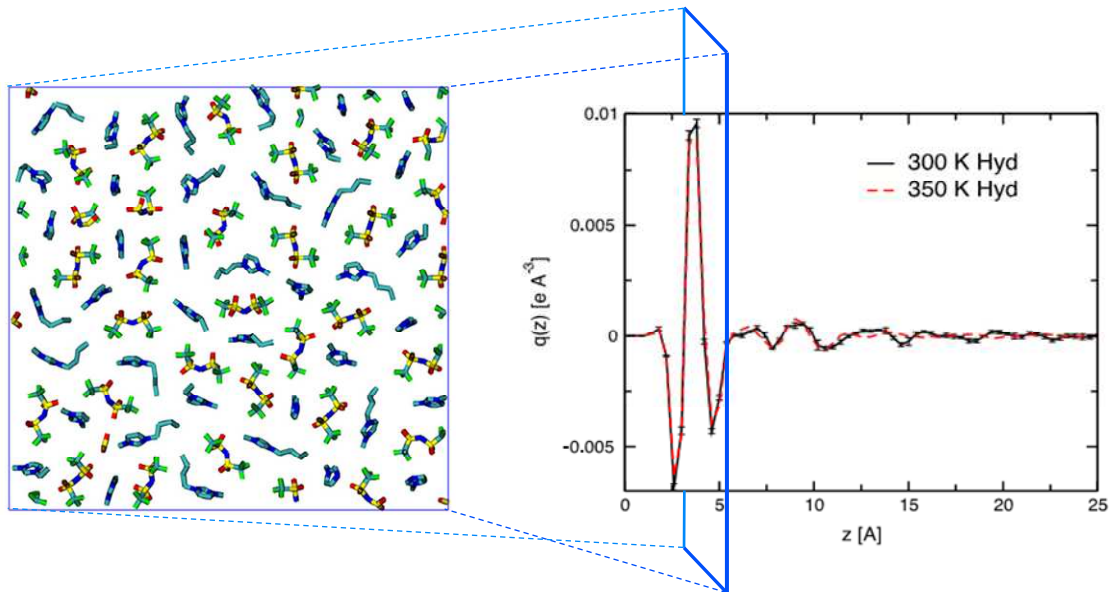


Abb. B.2.14: links: MD-Schnappschuss der ersten Schicht IL im Abstand  $z < 4 \text{ \AA}$  zur  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche; rechts: Oszillierende Gesamtladungsdichteverteilung von BMI-TFSI in Abstand  $z$  zur  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche<sup>[48]</sup>.

Die Schichtstruktur der Ionen wirkt sich auf die Gesamtladungsdichteverteilung aus. Abgesehen von der ersten Ionenschicht ist die Gesamtladungsdichte über die gesamte Entfernung  $z$  relativ gering (Abb. B.2.14), da sich die Ionen aufgrund der starken *Coulomb-Kräfte* nach Möglichkeit so anordnen, dass sich überall eine lokale Elektroneutralität einstellt. Durch den Einfluss der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche alterniert das Vorzeichen der Ladungsdichte<sup>[48]</sup>. In größerer Entfernung zur Oberfläche sind die Anionen und Kationen hingegen freibeweglich, so dass sich die Ladungsdichteverteilung im Volumen auf null nivelliert. Die simulierte Schichtdicke beträgt dabei ca.  $25 \text{ \AA}$ . Für den Potentialabfall über die oszillierende Schicht wurde eine Potentialdifferenz von  $\Delta\phi = -120 \text{ mV}$  erhalten<sup>[48]</sup>.

Darüber hinaus wurde mit Hilfe von Computersimulationen untersucht, wie sich der Wassergehalt einer IL auf die strukturelle Ordnung nahe der Oberfläche auswirkt. Dazu wurde eine hygroskopische IL ausgewählt (BMI-TFSI), deren Wassergehalt in gesättigtem Zustand relativ gering. Die MD-Simulation zeigt, dass sich ein Großteil der Wassermoleküle im Volumenanteil der Flüssigkeit befindet und als Monomer oder Oligomer mit dem TFSI-Anion wechselwirkt. Die wenigen Wassermoleküle an der Oberfläche<sup>[52]</sup> bilden schwache Wasserstoffbrücken mit der Silanol-Gruppe, die die Wechselwirkung zwischen Anion und Oberfläche kaum einschränken.



Um den Einfluss der Oberflächengruppen näher zu untersuchen wurde in einer MD-Simulation<sup>[48]</sup> eine  $\text{Si}(\text{OH})_2$  mit einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche verglichen: Die fehlenden Silan-Gruppen wirkten sich einzig auf die Höhe des Peaks direkt an der Oberfläche aus. Der allgemeine Verlauf der Gesamtladungsdichte änderte sich jedoch nicht.

Des Weiteren wurde ebenfalls in einer Computersimulation<sup>[52]</sup> der Unterschied zwischen einer polaren  $\text{Si}(\text{OH})_2$  und einer unpolaren  $\text{SiH}_2$  Oberfläche untersucht (Abb. B2.15). Die weniger polare Oberfläche ist leicht negativ geladen und wirkt anziehend auf Kationen. Wie bereits erwähnt, überwiegen an der polaren Oberfläche deutlich die Anionen in der ersten Ionenlage.

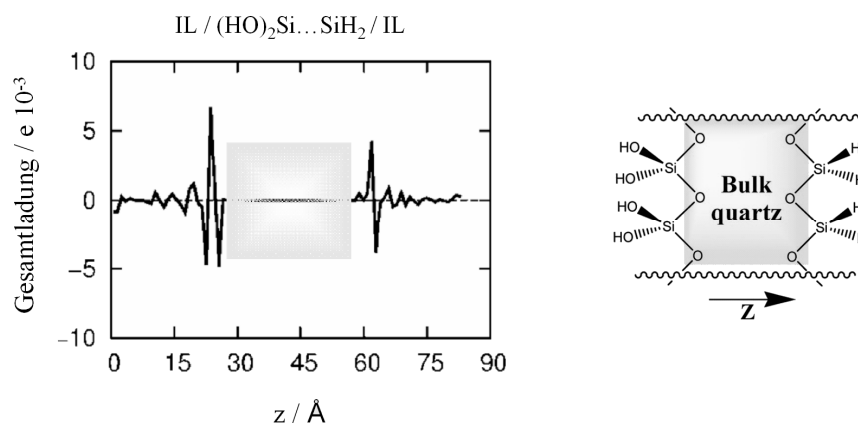


Abb. B2.15: Oszillierende Gesamtladungsdichte von BMI-TFSI an einer  $\text{Si}(\text{OH})_2$ - und einer  $\text{SiH}_2$ -Oberfläche<sup>[52]</sup>.

Die Untersuchung der Schichtstruktur nahe der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche wurde bisher nur an wenigen Vertretern der IL unternommen. Welchen Einfluss die chemische Struktur und die räumliche Ausdehnung der Ionen haben, wurde durch unterschiedlich lange Alkylreste am Imidazolium-Kation<sup>[51]</sup> untersucht. Darüber hinaus wurden die Auswirkungen untersucht, wenn das Kation mit unterschiedlichen Anionen<sup>[52]</sup> kombiniert wurde.

In kolloidalen Systemen ist die Charakterisierung der fest-flüssig Grenzfläche hingegen nicht direkt möglich. Im folgenden Kapitel werden experimentelle Methoden vorgestellt, mit deren Hilfe die *Coulomb*- und die *Van-der-Waals-Kräfte* zwischen Partikeln im Dispersionsmedium gemessen werden können.

---

## 2.5. Experimentelle Methoden zur Untersuchung der DLVO-Kräfte

Die Elektrostatik hat einen großen Einfluss auf die Stabilität einer Dispersion. Da das Oberflächenpotential der Partikel meist nicht bekannt ist, ist die Bestimmung des Zetapotentials mittels Elektrophorese eine geeignete Alternative. Das Zetapotential ist zwar keine physikalisch exakt definierte Zustandsgröße, doch stellt sie eine gute Näherung dar, um die Stärke der elektrostatischen Abstoßung abzuschätzen.

Die Elektrophorese ist ein elektrokinetisches Phänomen, das in einem kolloidalen System auftritt, wenn ein elektrisches Feld angelegt wird. Ein geladener Partikel ist im Elektrolyten von einer elektrochemischen Doppelschicht umgeben. Wird ein externes elektrisches Feld an die Dispersion angelegt, wandern die geladenen Partikel zu der entgegengesetzt geladene Elektrode. In Abbildung B2.16 werden die Kräfte schematisch dargestellt, die das Partikel im elektrischen Feld beschleunigen bzw. bremsen. Durch die elektrostatische Kraft  $F_1$  des externen elektrischen Feldes wird die diffuse Ionenwolke des Partikels polarisiert und deformiert. Das negativ geladene Partikel wandert zur Anode, während ein Teil der positiv geladenen Gegenionen in Richtung Kathode streben, dabei hinter dem Partikel zurückbleiben und als elektrostatische Bremse wirken (elektrophoretischer Effekt  $F_3$ ). Bedingt durch die Viskosität des Dispersionsmediums wirkt darüber hinaus der Diffusion des Partikels eine Reibungskraft  $F_2$  entgegen. Durch diese *Stokes-Reibung* wird die diffuse Doppelschicht des Partikels teilweise abgeschert. Das Bestreben, die Doppelschicht wieder aufzubauen, wird als Relaxationseffekt  $F_4$  bezeichnet.

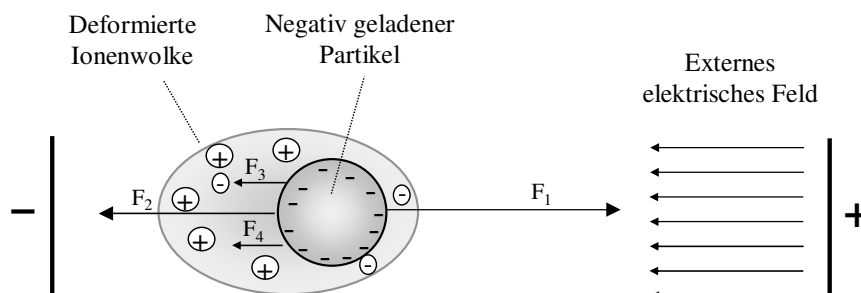


Abb. B2.16: Ein negativ geladener Partikel in einem elektrischen Feld:  $F_1$  Elektrostatische Anziehungskraft der Anode,  $F_2$  *Stokes-Reibung*,  $F_3$  Elektrophoretischer Effekt,  $F_4$  Relaxationseffekt.

Wenn sich ein Gleichgewicht zwischen elektrostatischer Anziehung  $F_1$  und Strömungswiderstand ( $F_2$ ,  $F_3$  und  $F_4$ ) eingestellt hat, wandert der Partikel mit konstanter Geschwindigkeit  $v$ .

$$v = \mu_E E \tag{B2.56}$$

Die elektrophoretische Mobilität  $\mu_e$  wird nach der *Henry-Gleichung*<sup>[53]</sup> berechnet. Auf den *Henry-Faktor*  $f(R/\lambda_D)$  wird später näher eingegangen.

$$\mu_E = \frac{2\epsilon_0\epsilon_r\zeta}{3\eta} \cdot f\left(\frac{R}{\lambda_D}\right) \tag{B2.57}$$

Daraus ergibt sich, dass die Elektromobilität des Teilchens umgekehrt proportional zur Viskosität  $\eta$  der Dispersion ist; die Permittivität  $\epsilon_r$  des Dispersionsmediums wirkt sich auf die Ausbreitung des elektrischen Feldes und damit auf die Wanderungsgeschwindigkeit aus; das Zetapotential ist das effektive Oberflächenpotential, das der Partikel in der Scherebene besitzt.

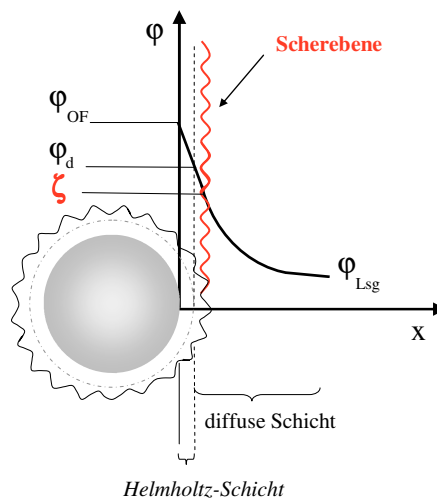


Abb. B2.17: Stern-Modell einer elektrochemischen Doppelschicht mit Kennzeichnung der ungefähren Lage der Scherebene.

Die in Abbildung B2.17 dargestellten Schichten sind nur eine modellhafte Beschreibung des Potentialabfalls. Im klassischen *Stern-Modell* (Kap. B2.2.1) wird angenommen, dass die Ionen in der *Helmholtz-Schicht* starr und die in der diffusen Schicht beweglich sind. In realen Elektrolyten gibt es jedoch keine scharfe Grenze zwischen immobilisierten und mobilen Ionen. Die Beweglichkeit der Ionen kann auch in der diffusen Schicht nahe der *Helmholtz-*

---

*Schicht* noch stark eingeschränkt sein. Diese fließenden Übergänge machen es daher unmöglich, die Lage der Scherebene exakt zu definieren.

Es ist nicht bekannt, wie viele Gegenionen aus der Doppelschicht herausgerissen werden, wenn der Partikel im Feld beschleunigt wird. Da die in der Doppelschicht verbliebenen Gegenionen die Oberflächenladung des Partikels teilweise kompensieren, wird das Zetapotential niedriger als das Oberflächenpotential sein. Auf das exakte Oberflächenpotential kann aus dem experimentell ermittelten Zetapotential jedoch nicht geschlossen werden, da der Potentialverlauf in der Scherschicht unbekannt ist. Erfahrungsgemäß ist das Zetapotential gleich oder kleiner als das Potential  $\varphi_d$  der diffusen Doppelschicht<sup>[53]</sup>. Die Differenz zwischen  $\varphi_d$  und  $\zeta$  ist von der Ionenstärke des Elektrolyten abhängig: Bei niedriger Salzkonzentration fällt das Potential in der diffusen Schicht sehr langsam ab und die Verschiebung der Scherebene ist zu vernachlässigen,  $\zeta \approx \varphi_d$ ; bei höherer Salzkonzentration ist der Potentialabfall steiler,  $|\zeta| \leq |\varphi_d|$ .

Das Zetapotential ist von verschiedenen Parametern der Dispersion abhängig: von der Oberflächenbeschaffenheit und der Oberflächenladung der Partikel, von der Elektrolytkonzentration, von der Natur des Elektrolyten und vom Lösungsmittel. Für identische Systeme ist die Bestimmung des Zetapotentials unter gleichen Bedingungen gut reproduzierbar. Die Messung kann jedoch durch kleinste Verunreinigungen (z. B. geringe Mengen spezifisch adsorbierender Ionen) beeinflusst werden. Darüber hinaus können Fehler bei der Auswertung der Messergebnisse entstehen, da das Zetapotential keine direkte Messgröße darstellt.

Der *Henry-Faktor*  $f(R/\lambda_D)$  gleicht die Abweichung von einem homogenen elektrischen Feld aus. Die elektrischen Feldlinien werden durch die Ladungsdichte der Doppelschicht beeinflusst und nahe der Teilchenoberfläche gekrümmt, wenn die Dicke  $\lambda_D$  der elektrochemischen Doppelschicht sehr gering im Vergleich zum Teilchenradius  $R$  ist (Abb. B2.18a).

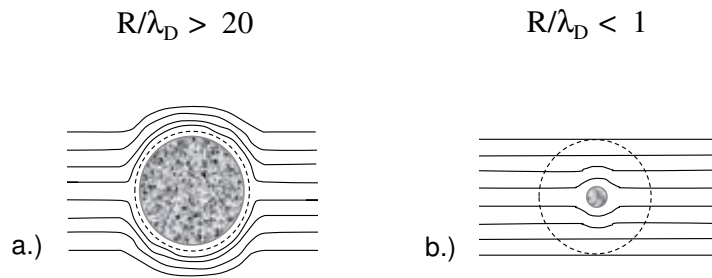


Abb. B.2.18: Einfluss der elektrochemischen Doppelschicht auf ein homogenes elektrisches Feld: a.) *Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung*; b.) *Hückel-Onsager-Gleichung*.

In diesem Grenzfall (Abb. B.2.18a) kann die elektrophoretische Mobilität nach der *Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung* (Gl. B.2.57 mit  $f(R/\lambda_D) = 3/2$ ) berechnet werden.

$$\mu_E = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \tag{B2.58}$$

In einem klassischen verdünnten Elektrolyten bildet sich um einen geladenen Partikel eine dicke Doppelschicht aus, die das gleichmäßige Feld kaum beeinträchtigt (Abb. B.2.19 b). Auf dieses Beispiel kann die *Hückel-Onsager-Gleichung* (Gl. B.2.57 mit  $f(R/\lambda_D) = 1$ ) angewandt werden.

$$\mu_E = \frac{2\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{3\eta} \tag{B2.59}$$

Zwischen den genannten Grenzwerten<sup>[53]</sup>, also im Bereich  $1 < R/\lambda_D < 20$ , kann der *Henry-Faktor* nach der *Ohshima-Näherung*<sup>[54]</sup> berechnet werden.

$$f\left(\frac{R}{\lambda_D}\right) = 1 - 0,5 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{2,5}{\frac{R}{\lambda_D} \left[ 1 + 2 \cdot \exp\left(-\frac{R}{\lambda_D}\right) \right]} \right) \right] \tag{B2.60}$$

Diese Näherung gilt jedoch nur, wenn ein niedriges Zetapotential (< 50 mV) angenommen werden kann, da dann die Oberflächenleitfähigkeit und die Konzentrationspolarisation zu vernachlässigen sind. Für hohe Zetapotentiale ergeben sich mit der *Henry-Gleichung* fälschlicherweise zu große Werte für die Elektromobilität.

Neben diesen analytischen Lösungen gibt es auch numerische Berechnungen von O'Brien und White<sup>[55]</sup>, um die elektrophoretische Mobilität mit dem Zetapotential zu verknüpfen. Diese Theorie liefert über den gesamten Anwendungsbereich realistische Ergebnisse. Bei hohen Zetapotentialen (> 50 mV) wird daher auf die Berechnungen von O'Brien und White zurückgegriffen.

Die hier genannten Gleichungen zur Bestimmung des Zetapotentials gelten nur für nicht-leitende, starre und kugelförmige Teilchen. Die Messung muss außerdem bei niedriger Partikelkonzentration durchgeführt werden, damit sich die Doppelschichten der einzelnen Teilchen nicht überlappen. Des Weiteren muss die *Brownschen Molekularbewegung* im Vergleich zur Elektromobilität der Teilchen vernachlässigbar sein.

Das Zetapotential kolloidaler Teilchen in wässrigen Dispersionen mit hoher Ionenstärke wurde mit Hilfe elektroakustischer Elektrophorese untersucht<sup>[56,57]</sup>. Die kommerziell erhältlichen Geräte sind für eine maximale Elektrolytkonzentration von 0,1 M ausgelegt, doch mit geeigneten Kalibrationsmessungen<sup>[56]</sup> kann der Konzentrationsbereich bis 3 mol/L erweitert werden. Wie nach der klassischen Doppelschichttheorie zu erwarten, wurde beobachtet, dass die Werte des Zetapotentials mit steigender Salzkonzentration abnehmen. Das Zetapotential in hoch konzentrierten Elektrolyten unterscheidet sich jedoch wesentlich in der pH-Abhängigkeit gegenüber dem in verdünnten Systemen. In der Titrationskurve zeigt sich der isoelektrische Punkt mit zunehmender Elektrolytkonzentration weniger ausgeprägt, bis er ab einer bestimmten Konzentration nicht mehr auftritt<sup>[57]</sup>. Ein Beispiel für diesen Effekt wird in Abbildung B2.19 vorgestellt.

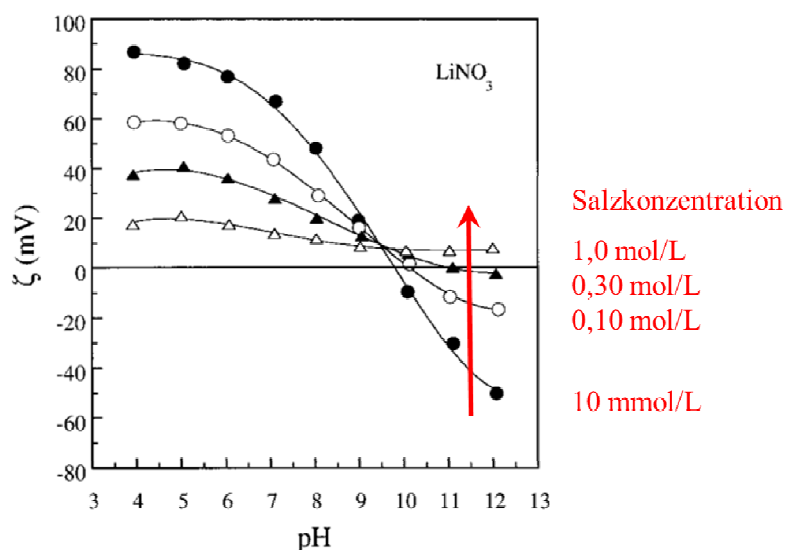


Abb. B2.19: Effekt der Salzkonzentration auf die pH-Wert-Abhängigkeit des Zetapotentials<sup>[57]</sup>.

Im Gegensatz zu den Trends in wässrigen Dispersionen mit hoher Ionenstärke fand Kosmulski<sup>[58,59]</sup> *et al.* ein relativ hohes Zetapotential für Kolloidpartikel in Ionischer Flüssigkeit: Mit Hilfe elektroakustischer Elektrophorese wurde die Elektromobilität von TiO<sub>2</sub> (Anastas) in 1-Butyl-3-methylimidazolium-triflat ermittelt und daraus ein Zetapotential von ca.  $\zeta = -55$  mV abgeleitet<sup>[60]</sup>.

Eine direkte Messung der DLVO-Kräfte ist beispielsweise mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops möglich, indem während der Annäherung der Cantilever-Spitze an die Probe eine Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen wird<sup>[61]</sup>. Auf einem ähnlichen Prinzip basiert auch das Oberflächenkraftgerät (*surface force apparatus*, SFA)<sup>[62,63]</sup>. Da diese Techniken aber in dieser Arbeit nicht verwendet wurden, werden diese Methoden an dieser Stelle nicht ausführlich beschrieben.

---

### 3. Agglomerationsprozess

Die Begriffe Agglomeration und Aggregation werden in der Literatur meist gleichbedeutend gebraucht. In dieser Arbeit soll allerdings die Terminologie gemäß DIN 53 206<sup>[26]</sup> aus dem Jahre 1972 verwendet werden. Nach dieser Norm ist ein Aggregat als ein verwachsenes Partikelgebilde aus flächig aneinander gelagerten Primärteilchen definiert, dessen Gesamtoberfläche kleiner als die Summe der Einzeloberflächen ist. In der Regel ist es schwer oder unmöglich, ein Aggregat wieder in seine ursprünglichen Einzelteile zu zerlegen. Im Gegensatz dazu ist ein Agglomerat ein nicht verwachsener Verband mehrerer Primärteilchen und/oder Aggregate, der lediglich durch schwache Wechselwirkungen zusammengehalten wird. Ein Agglomerat, das sich in einer Suspension gebildet hat und durch geringe Scherkräfte zerteilt werden kann, wird gemeinhin auch Flockulat bezeichnet.

Der Verlauf der Koagulation hat einen entscheidenden Einfluss auf Form und Größenverteilung der Partikelanhäufungen in einer Suspension und bestimmt daher die Struktur und Festigkeit eines Gels.

#### 3.1. Koagulationskinetik

Thermodynamisch gesehen ist die treibende Kraft der Koagulation das Bestreben eines instabilen dispersen Systems, den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen. Die Stabilität einer Dispersion ist ein Wechselspiel aus anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den kolloidalen Teilchen (s. Kap. B2.3.).

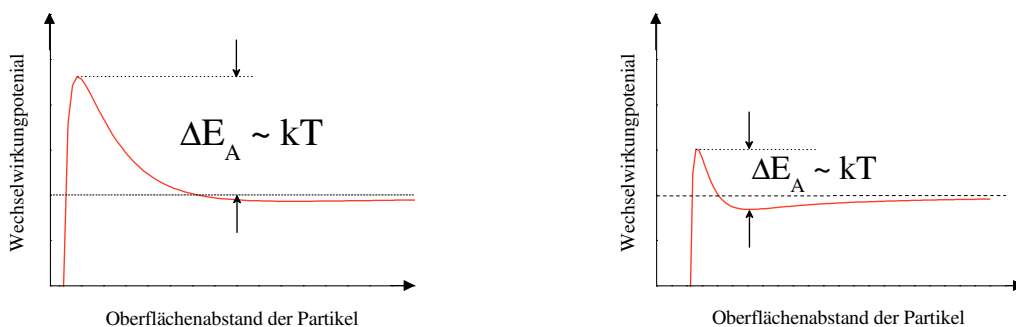


Abb. B3.1: Dispersionen mit hoher Energiebarriere sind kinetisch stabil (links). Ist Energiebarriere in der Größenordnung der kinetischen Energie der Teilchen, neigen sie zur Koagulation (rechts).



Überwiegen die Anziehungskräfte ist das System instabil (Abb. B3.1), dispergierte Partikel lagern sich zu größeren Clustern zusammen und es kommt zur Entmischung. Bei diesem Vorgang ist die Agglomerationsgeschwindigkeit ein Maßstab für die Instabilität einer Dispersion und ein Kriterium zur Unterscheidung zweier Mechanismen, der diffusions- und der reaktionskontrollierten Koagulation. In der diffusionskontrollierten oder schnellen Koagulation (*diffusion limited cluster aggregation, DLCA*) kommt es allein durch thermische Bewegung zu Zusammenstößen zwischen Teilchen und jede dieser Berührungen resultiert ungehindert in Agglomeration. Führt eine Kollision zweier Teilchen nur mit eingeschränkter Wahrscheinlichkeit zur Clusterbildung, weil die Haftung mit dem Überwinden einer Aktivierungsbarriere verbunden ist, spricht man von reaktionskontrollierter oder langsamer Koagulation (*reaction limited cluster aggregation, RLCA*).

Die erste Theorie zur Koagulationskinetik wurde von Smoluchowski<sup>[64]</sup> im Jahre 1917 veröffentlicht und stellt die Grundlage für spätere Forschungsarbeiten dar. In der mathematischen Betrachtung wird die DLCA anhand eines idealisierten Systems aus monodispersen kugelförmigen Primärpartikeln hergeleitet<sup>[65]</sup>. Nähern sich zwei dieser Teilchen einander an (Abb. B3.2), überwiegen entsprechend der DLVO-Theorie ab einem bestimmten Abstand  $r_A$  die Anziehungskräfte und die primären Partikel koagulieren.

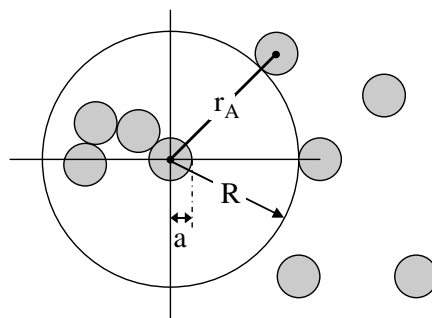


Abb. B3.2: Koagulation eines sphärischen Kolloidteilchens mit dem Wirkungsradius  $R$ : Wird der Mindestabstand  $r_A$  unterschritten, dominieren die Anziehungskräfte zwischen den Partikeln und es kommt zur Agglomeration<sup>[B2]</sup>.

Die Theorie der Koagulationskinetik setzt voraus, dass prinzipiell zwei Stoßpartner an der Reaktion beteiligt sind und somit die Geschwindigkeitsgesetze einer bimolekularen Reaktion gelten. Zu Beginn der Koagulation kann daher die Abnahme der Ausgangskonzentration an monodispersen Kolloidteilchen anhand der Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens zweier Primärpartikel  $N_1$  berechnet werden. Die Geschwindigkeitskonstante  $K_{11}$  definiert

---

somit die Anzahl der bis zu einem gewissen Zeitpunkt  $t$  gebildeten Zweieragglomerate und die entsprechende Schwindungsrate der Primärpartikel.

$$\frac{dN_1}{dt} = -K_{11}N_1^2 \quad (\text{B3.1})$$

Zur Vereinfachung betrachtete Smoluchowski die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante in Form einer *Arrhenius-Gleichung*.

$$K = A \cdot e^{-E_A/kT} \quad (\text{B3.2})$$

Nach der Stoßtheorie bimolekularer Reaktionen ist die Konstante  $K$  von einem Stoßfaktor  $A$  und einer Aktivierungsenergie  $E_A$  abhängig. Übertragen auf die DLCA-Kinetik, in der die Koagulationswahrscheinlichkeit einzig auf der Stoßhäufigkeit  $J$  der Teilchen beruht und keine Potentialbarriere einkalkuliert, ist die Aktivierungsenergie  $E_A = 0$  und die Exponentialfunktion bedeutungslos. Wie viele Kollisionen in einem dispersen System pro Zeiteinheit auftreten, hängt von der Konzentration  $c$  und der Geschwindigkeit der Teilchen ab und kann mit Hilfe des *Fickschen* Diffusionsgesetzes berechnet werden.

$$J = 4\pi D r_A^2 \frac{\partial c}{\partial r_A} \quad (\text{B3.3})$$

Hier steht  $D$  für den Diffusionskoeffizienten eines Primärteilchens, eine Größe, die nach der *Stokes-Einstein-Beziehung* ( $D = kT / 6\pi\eta a$ ) von der Viskosität  $\eta$  des Dispersionsmediums, vom Partikelradius  $a$  und der Temperatur  $T$  abhängt. Bei der Lösung der folgenden Gleichung

$$c = c_0 - \frac{J}{4\pi D r_A} \quad (\text{B3.4})$$

ist zu berücksichtigen, dass das stoßende Teilchen verschwindet ( $c = 0$ ), sobald es ein Teil des Agglomerats wird. Zudem muss einkalkuliert werden, dass beide Partikel in Bewegung sind, wenn es zum Zusammentreffen kommt. Der Diffusionskoeffizient wird daher im Folgenden um einen Faktor 2 erweitert werden.

$$J = 8\pi D r_A c_0 \quad (\text{B3.5})$$

Aus der Stoßhäufigkeit  $J$  kann die Koagulationszeit  $\tau$  ermittelt werden, die als Halbwertszeit der anfänglichen Partikelkonzentration  $c_0$  definiert ist.

$$\tau = \frac{1}{4\pi D r_A c_0} \quad (\text{B3.6})$$

In der RLCA-Kinetik führt die Kollision zweier Teilchen jedoch nur mit eingeschränkter Wahrscheinlichkeit zur Koagulation, da diese Reaktion durch eine Aktivierungsbarriere gehemmt ist. Smoluchowski berücksichtigt diese Einschränkung durch die Einführung eines Haftfaktors  $\alpha$ .

$$\tau = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{1}{4\pi D r_A c_0} \quad (\text{B3.7})$$

Die Koagulationszeit ist dementsprechend nicht mehr allein von der Stoßzahl abhängig, sondern auch von einer Aktivierungsenergie  $\exp(-E_A/kT)$ .

Diese Herleitung gilt jedoch lediglich für das Zusammenstoßen von Primärpartikeln  $N_1$ . Im weiteren Verlauf der Koagulation kann ein solches Zweieragglomerat wiederum mit einem Primärteilchen oder anderen Agglomeraten zusammentreffen und größere Gruppierungen bilden. Mit jedem weiteren Zusammenstoß wird die Beschreibung komplizierter, da die verschiedenen Mehrfachagglomerate jeweils unterschiedliche Bildungs- und Schwundraten besitzen, die für eine mathematische Lösung als eine Vielzahl von Einzelprozessen<sup>[66]</sup> berechnet werden müssen. Die Konzentration von Agglomeraten aus  $k$  Teilchen kann wie folgt berechnet werden:

$$c_k = c_0 \frac{\left(\frac{t}{\tau}\right)^{k-1}}{\left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{k+1}} \quad (\text{B3.8})$$

Mit Hilfe der heutigen Technik kann die komplexe Agglomerationskinetik polydisperser Ausgangsverteilungen in Computersimulationen berechnet werden, indem die kontinuierliche Veränderung der Teilchenanzahl und der Clustergrößen simuliert wird. Zur Berechnung der Populationsbilanzen der Partikel werden Reaktionsbedingungen und stoffsystemspezifische Parameter definiert und in die Simulationsmethode integriert. Ob es bei dem Zusammentreffen zweier Teilchen zur Koagulation kommt, hängt wie bereits diskutiert von

---

den interpartikulären Wechselwirkungen (s. Kap. B2.3 DLVO-Theorie) ab. Im Fall der RLCA kann eine definierte Haftwahrscheinlichkeit festgelegt werden. Durch geeignete Annahmen<sup>[67]</sup> kann sowohl untersucht werden, wie sich die thermische Bewegung von Teilchen auf den Agglomerationsmechanismus auswirkt, als auch wie zusätzlich eingebrachte Energie durch Rühren oder Scheren die Stabilität des Systems beeinflussen.

Mit Hilfe des *Smoluchowski-Modells* kann in guter Näherung die Anzahl der Primärteilchen eines Agglomerats ermittelt werden. Entsprechende Berechnungen enthalten jedoch keine Information über die räumliche Anordnung der Partikel.

### 3.2. Geometrie der Agglomerate

Der Form eines Clusters ist schwer zu definieren und stark von dem Verlauf des Koagulationsprozesses abhängig. Es ist von großer Bedeutung, ob jeder Zusammenstoß zur Anlagerung führt (diffusionslimitierte Agglomeration, DLA) oder ob die Agglomeration kinetisch gehemmt ist und zuerst eine Potentialbarriere überwunden werden muss (reaktionslimitierte Agglomeration, RLA). Sobald sich in einer Dispersion die ersten Agglomerate gebildet haben, können zwei Koagulationsvorgänge auftreten, die die entstehende Struktur ebenfalls wesentlich beeinflussen, nämlich Monomer-Cluster-Agglomeration (MCA) oder Cluster-Cluster-Agglomeration (CCA). Darüber hinaus ist die Bindungsknüpfung der Koagulation in der Regel nicht vollkommen irreversibel, was zur Folge hat, dass sich Teilchen in einem Agglomerat reorganisieren können.

Ein großes Agglomerat bis ins kleinste Detail zu beschreiben ist wenig aussagekräftig. Bei Clustern handelt es sich um selbstähnliche Objekte, d. h. die Clusterstruktur ist aus kleineren Teilstrukturen zusammengesetzt, die der Überstruktur ähneln, doch es gibt keine zwei identischen Cluster. Um derartige Strukturen miteinander vergleichen zu können, ist es vorteilhaft, Parameter zu verwenden, die sich auf Durchschnittswerte beziehen. Eine solche Größe ist die *Hausdorff-Dimension*<sup>[68]</sup>, auch fraktale Dimension  $d^f$  genannt<sup>[69]</sup>.

Jedem beliebigen metrischen Raum kann eine Dimension zugeordnet werden. Das Konzept der Dimension in regulären Systemen wird in Abbildung B3.3 an bekannten Beispielen ganzzahliger Dimension veranschaulicht und anschließend auf Objekte mit „gebrochener“ Dimension übertragen.

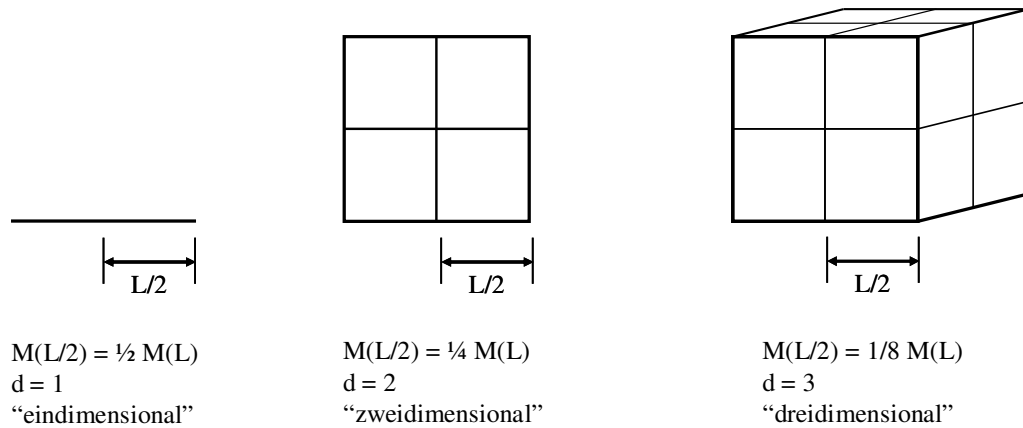
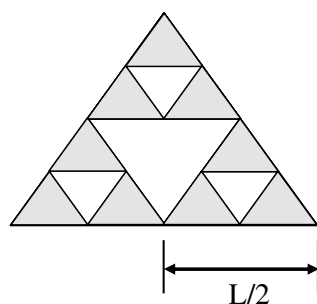


Abb. B3.3: Ganzzahlige Dimensionalität selbstähnlicher Objekte

Um die Dimension eines Agglomerats zu bestimmen, wird dessen Dichteverteilung analysiert, indem die Änderung der Masse  $M(L)$  in Abhängigkeit einer linearen Größe des Systems  $L$  ermittelt wird. Bei einer linearen Anordnung von Partikeln reduziert sich die Masse  $M$  um die Hälfte, wenn die Kettenlänge  $L$  halbiert wird. Wird die Kante eines Quadrats hingegen halbiert, wirkt sich diese Halbierung weitaus stärker auf die Änderung der Masse aus. Die Dimension  $d$  eines Objekts lässt sich dementsprechend aus dem Bruchteil der Gesamtstruktur  $b$   $L$ , in den genannten Beispielen  $b = \frac{1}{2}$ , wie folgt berechnen.

$$M(L) = b^d M\left(\frac{L}{2}\right) \tag{B3.9}$$

Diese Berechnung ist, wie bereits angedeutet, nicht nur für ganzzahlige Dimensionen gültig. Ein gemeinhin bekanntes Beispiel für eine fraktale Dimension ist das *Sierpinski-Dreieck* (Abb. 3.4). Die Selbstähnlichkeit dieses Objekts ist sehr deutlich. Das gleichseitige Dreieck setzt sich aus vier gleichgroßen Dreiecken zusammen, die wiederum in Dreiecke unterteilt werden können.



$$M(L/2) = \frac{1}{3} M(L)$$

$$d^f = \log 3 / \log 2 = 1,58$$

Abb. B3.4: Veranschaulichung der fraktalen Dimension  $d^f$  anhand des *Sierpinski-Dreiecks*<sup>[69]</sup>

Die fraktale Dimension kann experimentell mit Hilfe der Statischen Lichtstreuung bestimmt werden, indem die Teilchendichte der Agglomerate untersucht wird (vgl. Abb. B3.5). Die Messgröße dieser Methode ist der Gyration- oder auch Trägheitsradius, der sich aus dem mittleren Abstand der Primärteilchen zum Schwerpunkt berechnet.

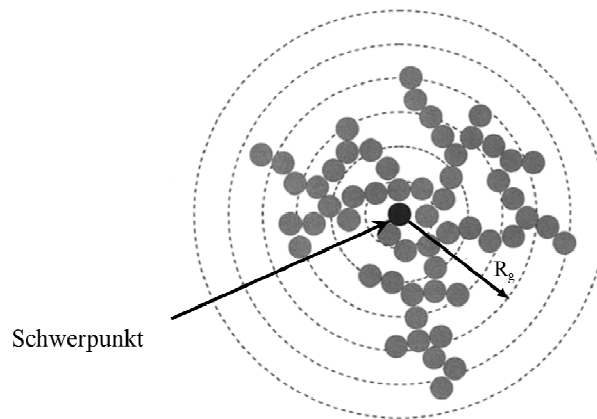


Abb. B3.5: Zweidimensionaler DLCA-Cluster auf einem quadratischen Gitter und dessen Dichtekorrelationsfunktion, graphisch aufgetragen<sup>[70]</sup>

Nach *Mandelbrot* kann die fraktale Dimension  $d^f$  aus dem Gyrationradius  $R_g$  des Gebildes<sup>[70]</sup>, dem Radius  $a$  eines sphärischen Primärteilchens und der Anzahl  $n$  an Partikeln innerhalb des Agglomerats berechnet werden.

$$n = \left( \frac{R_g}{a} \right)^{d^f} \quad (\text{B3.10})$$

In den 70er und 80er Jahren des letzten Jahrhunderts wurden Fraktale-Cluster-Theorien aufgestellt, die experimentell gefundene Agglomerationsphänomene beschreiben können.

Um den Wachstumsprozess eines Agglomerats nach dem diffusionskontrollierten MCA-Mechanismus geometrisch zu simulieren, wurde ein realistischer Algorithmus für ein numerisches Verfahren<sup>[71,72]</sup> auf einem Gitter entwickelt. In dem Gitter-Modell wird ein Zentralteilchen im Koordinatenursprung platziert und als Agglomerationskeim betrachtet. Weitere Primärteilchen werden willkürlich um das erste Teilchen verteilt und bewegen sich anschließend schrittweise analog zur *Brownschen Diffusion* auf Zufallswegen (*random walks*) über das Gitter. Kommt ein Teilchen dabei auf ein Feld in direkter Nachbarschaft zum

Agglomerat, so bleibt es haften. Der so entstandene Cluster (Abb. B3.6) kann mit Hilfe der Dichtekorrelationsfunktion  $C(r)$  charakterisiert werden.

$$C(r) = n^{-1} \sum_r \rho(r') \rho(r+r') \sim r^{d^f - d} \quad (B3.11)$$

Dieser mathematische Ausdruck gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, mit der ein beliebiges Teilchen auf einem Gitterplatz innerhalb eines Agglomerats bestehend aus  $n$  Primärteilchen anzutreffen ist.

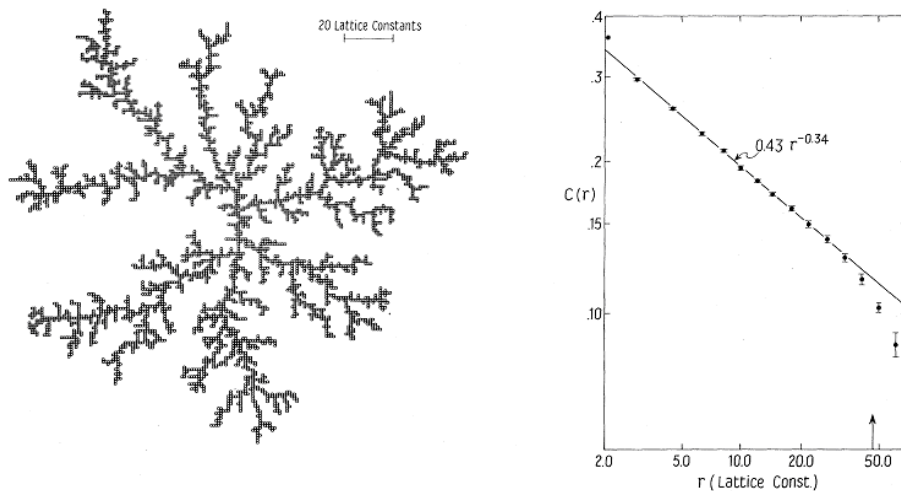


Abb. B3.6: Zweidimensionaler DLCA-Cluster ( $d^f = 1,66$ ) auf einem quadratischen Gitter und dessen Dichtekorrelationsfunktion, graphisch aufgetragen<sup>[72]</sup>.

Durch die Änderung der Haftwahrscheinlichkeit zu  $W < 100\%$ , kann das DL-MCA-Modell mit reaktionslimitierter Anlagerung (RL-MCA) kombiniert werden. In Abbildung B3.7 ist dargestellt, welchen Einfluss die Anlagerungswahrscheinlichkeit auf die Form eines Agglomerats hat. Je geringer die Haftwahrscheinlichkeit eines Teilchens ist, desto tiefer kann es ins Zentrum des Clusters wandern, bevor es zur erfolgreichen Anlagerung kommt.

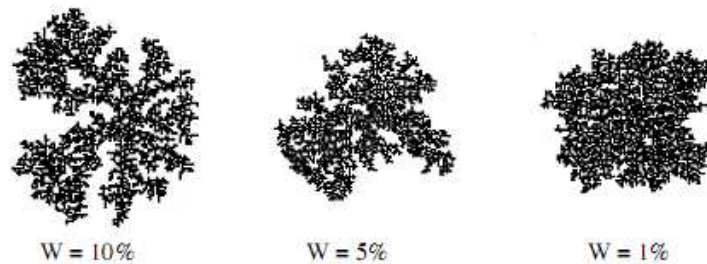


Abb. B3.7: Einfluss der Haftwahrscheinlichkeit  $W$  auf die Form eines DL-MCA-Clusters. Mit sinkender Anlagerungswahrscheinlichkeit wird die Struktur kompakter; d. h. die fraktale Dimension nimmt zu.<sup>[71]</sup>

---

Neben den Gitter-Modellen gibt es auch Kontinuumsansätze, mit deren Hilfe Agglomerationsprozesse simuliert werden. Statt Gitterplätze als Koordinatensystem wird in der Kontinuumsversion dem Teilchen für jeden stochastischen Sprung ein Vektor zugeordnet, der über die Sprungrichtung und Sprungweite definiert ist.

Zur Untersuchung der CCA werden Methoden<sup>[73,74]</sup> verwendet, die den oben beschriebenen Modellen ähneln, jedoch kein ruhendes Zentralatom enthalten. Als Ausgangssituation wird eine gewisse Partikelkonzentration vorgegeben und zufällig geometrisch verteilt. Anschließend diffundieren alle Primärteilchen durch das System. Wenn zwei Partikel in Kontakt kommen, bilden sie einen Cluster. Auch Cluster diffundieren und bilden beim Zusammentreffen mit Einzelteilchen oder anderen Clustern wiederum größere Partikelanhäufungen (Abb. B3.8). Die Veränderung des Teilchenradius' im Verlauf der Simulation wird durch eine Anpassung der Diffusionsgeschwindigkeit einkalkuliert. Mit wachsender Größe bewegen sich Agglomerate träger (s. *Stokes-Einstein-Beziehung*).

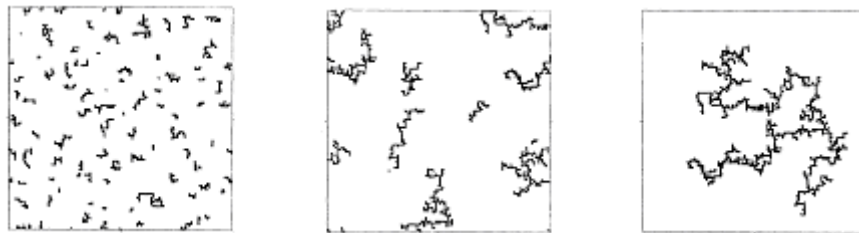


Abb. B3.8: Verschiedene Zeitabschnitte in einem Cluster-Cluster-Agglomerationsprozess<sup>[12]</sup>

Wie bereits eingangs erwähnt, wirken sich MCA und CCA unterschiedlich auf die Form eines Agglomerats aus. In einer CCA-Simulation auf einem zweidimensionalen Gitter entsteht eine offenporige, langkettige Struktur (s. Abb. B3.8, mit  $d^f = 1,38$ ).

In einer Variante des Modells<sup>[75-78]</sup> wird untersucht, ob die Cluster-Cluster-Anlagerung irreversibel ist oder es sich nur um schwach gebundene Agglomerate handelt. Durch die Einführung einer Wahrscheinlichkeit, mit der ein Bindungsbruch erfolgt, können Cluster wieder in ihre Fragmente zerfallen. Auf diese Weise stellt sich im System ein dynamisches Gleichgewicht ein. Die ursprüngliche DL-CCA-Struktur verdichtet sich bei der Reorganisation der Partikel und ähnelt schließlich der eines RL-CCA Agglomerats. Experimentell<sup>[76]</sup> wurde ein solcher Restrukturierungsprozess bei SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln in wäßriger NaCl-Lösung beobachtet und in Abhängigkeit von Partikelkonzentration und pH-Wert untersucht.



In der Kinetik der CCA wird ebenfalls zwischen diffusionslimitierter und reaktionslimitierter Mechanismus<sup>[77]</sup> unterschieden, die sich auf die Form der Agglomerate Abbildung B3.9 auswirkt.

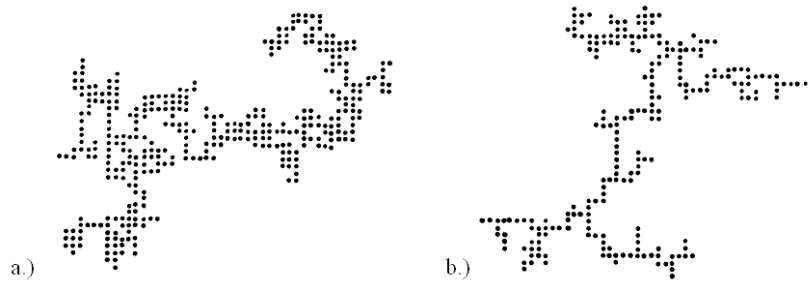


Abb. B3.9: Zweidimensionale Simulation<sup>[79]</sup>: a.) Reaktionslimitierte Clusterung (RL-CCA,  $d^f = 1,55$ ) bildet kompaktere Strukturen als b.) diffusionskontrolliert gewachsene Cluster (DL-CCA,  $d^f = 1,42$ )

Analog zur MCA wirkt sich die Haftwahrscheinlichkeit auch auf die CCA aus: Cluster, die sich nach dem DL-CCA-Mechanismus gebildet haben, weisen eine offene Struktur auf. Da keine Hemmschwelle vorliegt, bleiben die Agglomerate direkt beim ersten Kontakt haften. Koagulieren Cluster hingegen nach RL-CCA, so entstehen dichter gepackte Strukturen. In diesem Fall muss das diffundierende Agglomerat eine Energiebarriere überwinden, die geringer wird, wenn es an einer energetisch günstigen Position mit mehreren Anknüpfungspunkte anlagert. Die fraktale Dimension von DLCA-Clustern aus  $\text{SiO}_2$ -Partikeln wurde experimentell<sup>[80]</sup> mittels Statischer Lichtstreuung und Röntgenstreuung untersucht.

Bei der Untersuchung der Agglomerationskinetik und der Form des entstandenen Cluster wurde in experimentellen und theoretischen Arbeiten für verschiedene kolloidale Systeme zwei universelle Regime gefunden, DLCA und RLCA. Die Geometrie eines Agglomerats ist demzufolge nicht von der chemischen Zusammensetzung der Partikel abhängig, vorausgesetzt die physikalischen Wechselwirkungen in den betrachteten dispersen Systemen stimmen überein. Lin<sup>[81]</sup> *et al.* zeigt diese Allgemeingültigkeit an drei äußerst unterschiedlichen Kolloiden: Gold-, Siliciumoxid- und Polystyren-Partikeln. Alle untersuchten Agglomerate haben die Gemeinsamkeit, dass sie eine fraktale Struktur aufweisen. Anhand der fraktalen Dimension kann zwischen DLCA ( $d^f \approx 1,8$ ) und RLCA Mechanismus ( $d^f \approx 2,1$ ) unterschieden werden.

Die Form der Agglomerate wird demzufolge allein durch den Verlauf des Koagulationsprozesses und nicht von den Materialeigenschaften bestimmt. In Abbildung B3.10 sind

nochmals die oben beschriebenen Mechanismen und deren Auswirkung auf die fraktale Dimension  $d^f$  zusammengefasst.

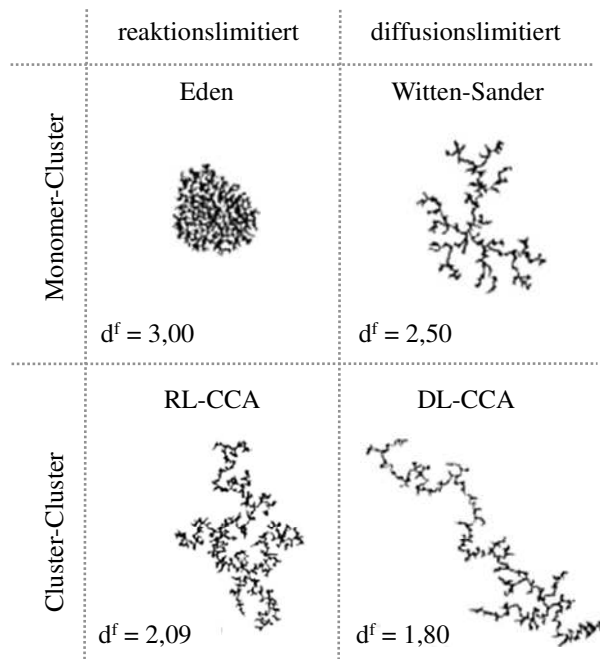


Abb. B3.10: Einfluss der Agglomerationsmechanismen auf die Clusterform<sup>[82]</sup>; Ergebnisse aus dreidimensionalen Simulationen sind hier zweidimensional dargestellt.

Die räumliche Ausdehnung der Fraktale wirkt sich entscheidend auf den Gelpunkt einer Dispersion aus. Der Übergang von einem flüssigen Sol zu einem festkörperartigen Gel erfolgt nach Flory<sup>[83]</sup>, wenn sich ein Cluster bildet, der das gesamte Dispersionsvolumen überspannt. Ein derartiges Netzwerk bildet sich aus einzelnen Agglomeraten, die untereinander wechselwirken. Sind diese Agglomerate weitläufig und offenporig, so entsteht eine großmaschige Struktur. Bei sehr kompakten Agglomeraten hingegen, wird ein viel größerer Volumenanteil an Partikeln benötigt, um eine ähnlich weitreichende Netzwerkstruktur aufzubauen.

Die oben beschriebenen Simulationen basieren auf frei diffundierenden Clustern in verdünnter Suspension. Zur exakten Beschreibung der Gelbildung können sie jedoch nicht herangezogen werden, da sich in der Nähe des Sol-Gel-Übergangs die Viskosität der Dispersion so stark ändert, dass eine ungehinderte Diffusion nicht mehr gewährleistet ist.

### 3.3. Gelbildungstheorien

Der Begriff Gel leitet sich von dem lateinischen Wort „*gelu*“ ab, das mit „*Eis, Erstarrung*“ übersetzt werden kann. Wird einer kinetisch stabilen Dispersion so viel Salz zugesetzt, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den Einzelteilchen drastisch reduziert wird, kommt es zur Koagulation der Partikel. In diesem Prozess kann sich je nach Form der entstehenden Agglomerate ein Gel bilden, wobei sich zeitgleich das Fließverhalten des Gemisches stark ändert. Die Flüssigkeit scheint in dem Partikelnetzwerk „eingefroren“ zu sein.

Als Gel bezeichnete Flory<sup>[84]</sup> alle Substanzen, die aus makroskopischer Sicht eine kontinuierliche Struktur und mechanische Eigenschaften eines Festkörpers aufweisen. Um vernetzte Polymere aus dieser Definition auszugrenzen, ergänzten Kramer<sup>[85]</sup> *et al.* diese Festlegung um ein weiteres Kriterium: Ein Gel besteht aus mindestens zwei unterschiedlichen Komponenten, wobei es sich bei einer davon um eine Flüssigkeit handelt. Innerhalb dieser Klasse werden zwei Typen unterschieden: chemische Gele, deren Netzwerk aus permanenten, kovalenten Bindungen geknüpft sind, und physikalische Gele, deren Netzwerkbildner durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Es gibt keine allgemeingültige Gelbildungstheorie, die alle relevanten Prozessparameter, wie beispielsweise Gelierzeit, kritischen Volumenanteil, fraktale Dimension und Größenverteilung der Agglomerate, voraussagen kann. Es gibt jedoch verschiedene Theorien, die einzelne Aspekte exakt beschreiben oder bei Einhaltung bestimmter Rahmenbedingungen Gültigkeit besitzen.

Die klassische Theorie von Flory<sup>[86]</sup> und Stockmayer<sup>[87]</sup> wurde Anfang der 40er Jahre des letzten Jahrhunderts aufgestellt, um primär den Vorgang der Polymerisation kleiner Moleküle zu verzweigten Makromolekülen zu beschreiben. Polymere entstehen aus Monomeren mit einer gewissen Anzahl  $z$  an funktionellen Gruppen (z. B. Tetraethoxysilan TEOS,  $z = 4$ ). In diesem *mean-field*-Ansatz<sup>[88]</sup> wird vorausgesetzt, dass alle möglichen Anknüpfungspunkte während des gesamten Polymerisationsprozesses die gleiche Reaktivität besitzen; d. h. die Wahrscheinlichkeit  $p$ , eine kovalente Bindung zu bilden, ist für alle funktionellen Gruppen gleich groß. Darüber hinaus wird angenommen, dass Polymere nur untereinander aber nicht mit sich selbst reagieren. Da intramolekulare Reaktionen, die zu Ringbildung führen würden, nicht erlaubt sind, dehnt sich das Polymer mit jeder neu geknüpften Bindung weiter aus. Die Struktur eines solchen Makromoleküls wird schematisch als *Cayley-Baum* (auch *Bethe-Gitter*) dargestellt (Abb. B3.11).

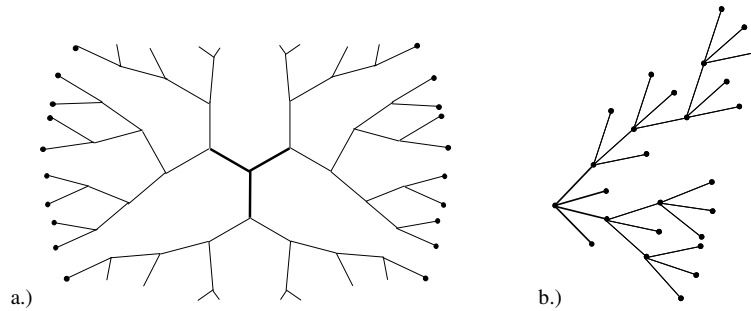


Abb. B3.11: Darstellung der baumartigen Struktur (*Bethe-Gitter*) eines Makromoleküls aus  
a.) trifunktionalisierten<sup>[89]</sup> und b.) tetrafunktionalisierten Monomeren

Folgt man dem Pfad eines wachsenden Polymers, gibt es an jedem Verzweigungspunkt  $(z - 1)$  Möglichkeiten fortzufahren. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine der funktionellen Gruppen bereits reagiert hat, ist demzufolge  $(z - 1) p$ . Aus einer einfachen Überlegung heraus ergibt sich für die Entstehung eines perkolierenden Clusters die Bedingung, dass an jedem Knotenpunkt mindestens 1 weiterführender Pfad existieren muss,  $(z - 1) p \geq 1$ . Die Perkolationschwelle  $p_c$ , ab der es zur Gelbildung kommt, ist einzig von der Funktionalität des Monomers abhängig.

$$p_c = \frac{1}{(z-1)} \quad (\text{B3.12})$$

Demnach wird für den Sol-Gel-Prozess aus TEOS ( $z = 4$ ) vorhergesagt, dass ein perkolierender Cluster entstanden ist, sobald  $\frac{1}{3}$  der Silan-Gruppen kondensiert sind.

Mit Hilfe der klassischen Theorie können auch Anzahl und Größe der anderen Cluster im überstehenden Sol berechnet werden. Für die ausführliche mathematische Herleitung soll an dieser Stelle auf einschlägige Lehrbücher<sup>[88]</sup> verwiesen werden. In Abbildung B3.12 ist der Verlauf einer Gelbildung exemplarisch für ein tetrafunktionalisiertes Monomer wie TEOS dargestellt.

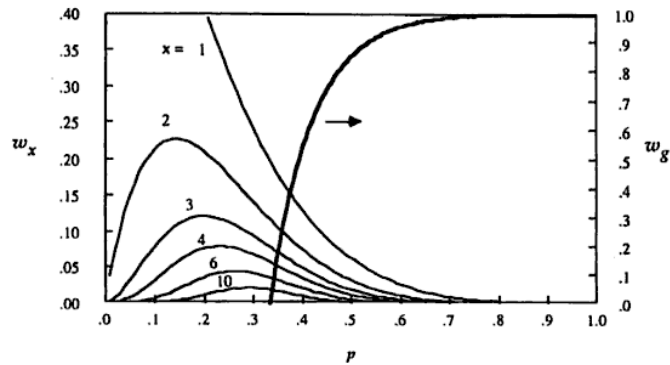


Abb. B3.12: Gewichtsanteil verschiedener kleiner Polymere  $w_x$  (mit  $x = 1$  für Monomer, etc.) im Sol und Gewichtsanteil des Gels  $w_g$  (d. h. der perkolierenden Struktur) in Abhängigkeit vom Reaktionsumsatz  $p$  <sup>[88]</sup>.

Während des Polymerisationsprozesses bilden sich zunehmend größere Polymere bis zum Gelpunkt, an dem die Polymere der Größe nach schwinden. Die großen Polymere, wie das Decamer ( $x = 10$ ), weisen eine Vielzahl an Verknüpfungspunkten auf und reagieren daher mit größerer Wahrscheinlichkeit mit dem perkolierenden Cluster als die Kleineren. Trotzdem überwiegen Monomere während des gesamten Gelbildungsprozesses.

Mit Hilfe der klassischen Theorie kann folglich nicht nur der Polymerisationsgrad am Sol-Gel-Übergang berechnet werden, es wird auch eine Aussage über die Verteilung des Molekulargewichts im Sol getroffen. In diesem Konzept werden jedoch verschiedene Annahmen gemacht, die auf reale Systeme nicht zutreffen, z. B. ist die Reaktivität der funktionellen Gruppen nicht unabhängig vom Polymerisationsgrad. Die Hydroxyl-Gruppe eines TEOS-Monomers weist eine andere Reaktivität auf als eine  $Q^3$ -Gruppe in einem verzweigten Makromolekül. Die Abweichungen sind jedoch meist so gering, dass die Näherung angemessen ist.

Die Hauptkritik am *Flory-Stockmayer-Ansatz* <sup>[88]</sup> ist die Annahme, dass während des Vernetzungsprozesses keine Ringbildung auftritt. Bei hochkonzentrierten Monomerlösungen ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass die Primärmoleküle ausschließlich untereinander reagieren. Auf verdünnte Systeme trifft diese Annahme jedoch nicht zu. Das Verbot der intramolekularen Reaktionen hat zur Folge, dass sich ein wachsendes Makromolekül mit jeder neu geknüpften Bindung stärker verzweigt (s. Abb. B3.11). Daraus resultiert, dass das Molekulargewicht  $M$  eines solchen Polymers mit der vierten Potenz des Radius'  $R$  zunimmt, ( $M \sim R^4$ ). Da das Volumen mit der dritten Potenz des Radius' einhergeht, ist die Dichte  $\rho$  der entstehenden Struktur proportional zum Radius ( $\rho \sim R$ ). Physikalisch ist dieser

Zusammenhang nicht haltbar, denn die Dichte eines wachsenden Clusters kann nicht stetig bis ins Unendliche zunehmen. Daher sagt die klassische Theorie den Gelpunkt immer zu niedrig vorher. Trotzdem ist die *Flory-Stockmayer*-Theorie weit verbreitet, da sie unterhalb des Gel-Übergangs in der Regel realistische Ergebnisse liefert und recht einfach zu berechnen ist.

In der Perkolationstheorie<sup>[83]</sup> wurde das oben beschriebene Konzept weiterentwickelt. Dieser Ansatz berücksichtigt die Ringbildung, hat aber den Nachteil, dass er in der Regel keine analytische Lösung zur Berechnung der Perkolationsschwelle oder der Clustergrößenverteilung liefert. Die Erforschung der Gelbildung wurde daher verstärkt mit Hilfe von Computersimulationen vorangetrieben. Je nach Vorgehensweise lassen sich die theoretischen Modelle in Platz-, Bindungs- oder Kontinuumsperkolation unterteilen (Abb. B3.13).

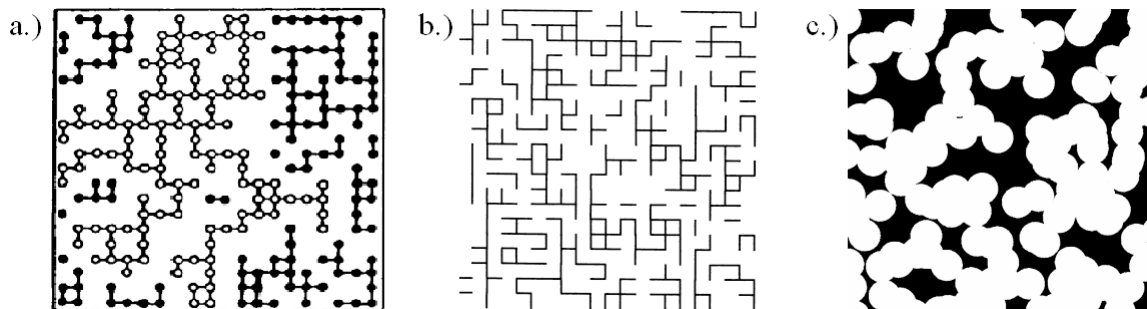


Abb. B3.13: Beispiele für Perkulationsmodelle<sup>[90]</sup>: a.) Platzperkolation (*site percolation*), b.) Bindungsperkolation (*bond percolation*) und c.) Kontinuumsperkolation

Um die Gelbildung einer Dispersion aus Nanopartikeln mit Hilfe der Platzperkolation (*site percolation*) zu beschreiben, wird ein Gitter mit definierter Größe und Geometrie vorgegeben (Abb. B3.14). Auf diesem Gitter ist jeder Platz mit einer Wahrscheinlichkeit  $p$  zufällig besetzt. Befinden sich dabei zwei Partikel in direkter Nachbarschaft, bilden sie einen Cluster. Analog zur Vorstellung aus der klassischen Theorie liegen die Partikel bei einem niedrigen Füllgrad ( $p = 0,20$ ) meist getrennt voneinander vor oder bilden nur kleine Cluster. Mit zunehmendem Besetzungsgrad steigt die durchschnittliche Clustergröße  $S_{av}$  bis zu einem kritischen Wert  $p_c$ . Sobald sich ein „unendlicher“ Cluster ( $S_{av} \rightarrow \infty$ ) bildet, der die entgegengesetzten Ränder des Gitters verbindet, ist die sogenannte Perkolationsschwelle  $p_c$  bzw. der Gelpunkt erreicht.

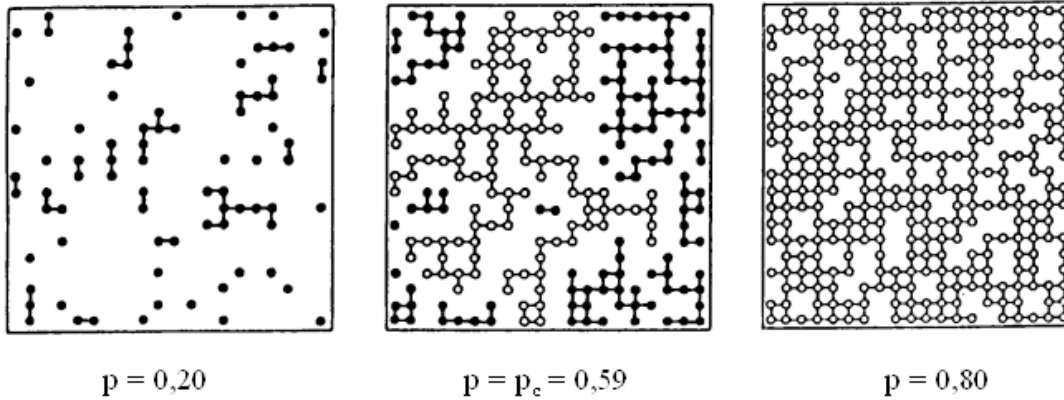


Abb. B3.14: Platzperkolation (*site percolation*) auf einem quadratischen Gitter für unterschiedliche Besetzungsdichten  $p^{[90]}$ . Gefüllte Partikel gehören zu endlichen Clustern, ungefüllte Partikel gehören zum perkolierenden Cluster.

Nimmt die Partikelkonzentration weiterhin zu ( $p_c < p$ , vgl.  $p = 0,80$ ), erhöht sich die Dichte des perkolierenden Clusters, wobei sich gleichzeitig die Anzahl  $n_s$  der endlichen Cluster verringert. Bei dem Füllgrad  $p = 1$  sind alle Gitterplätze mit Partikeln besetzt und damit Teil des „unendlichen“ Clusters.

Ein beliebiger Gitterplatz ist entweder besetzt oder mit der Wahrscheinlichkeit  $(1 - p)$  unbesetzt. Für einen besetzten Platz gibt es bezüglich der Clusterzugehörigkeit zwei verschiedene Möglichkeiten: Der entsprechende Partikel kann zu einem der endlichen Cluster  $s$  oder zu dem perkolierenden Cluster  $s_\infty$  gehören.

$$1 = 1 - p + \sum_s s n_s + p P_\infty \quad (\text{B3.13})$$

Nach Umformung der Summe aller Möglichkeiten gilt für die Wahrscheinlichkeit  $P_\infty$ , mit der ein Partikel dem „unendlichen“ Cluster angehört:

$$P_\infty = 1 - \frac{1}{p} \sum_s s n_s \quad (\text{B3.14})$$

Unterhalb der Perkulationsgrenze hat sich noch kein perkolierender Cluster gebildet, folglich ist kein Partikel Teil eines solchen Clusters (Abb. 3.15). Oberhalb des Gelpunkts nimmt die Wahrscheinlichkeit der Clusterzugehörigkeit nahe der Perkulationsschwelle mit dem Exponenten  $\beta$  zu:

$$P_{\infty} \propto \begin{cases} 0 & \text{für } p < p_c \\ (p - p_c)^{\beta} & \text{für } p > p_c \end{cases} \quad (\text{B3.15})$$

Um die Clustergrößenverteilung am Sol-Gel-Übergang untersuchen zu können, wird die lineare Ausdehnung der endlichen Cluster als Korrelationslänge  $\xi$  definiert. Diese Größe gibt den mittleren Abstand zwischen zwei Partikeln des selben endlichen Clusters an und ist proportional zu:

$$\xi \sim |p - p_c|^{-\nu} \quad (\text{B3.16})$$

Zu Beginn der Agglomeration bilden sich zunächst kleine Cluster, deren Größe bis zur Entstehung eines „unendlichen“ Clusters stark steigt. Nach dem Gelpunkt knüpfen die großen Cluster schnell an den perkolierenden Cluster an. Bei dieser Reaktion werden die Cluster ein Teil der Gelstruktur und gehören nicht mehr zu den frei diffundierenden, endlichen Clustern im Sol. In der Nähe des Gelpunkts steigt die charakteristische Länge  $\xi$  unterhalb der Perkolationschwelle mit dem gleichen Exponenten  $\nu$  an, mit dem sie oberhalb abfällt.

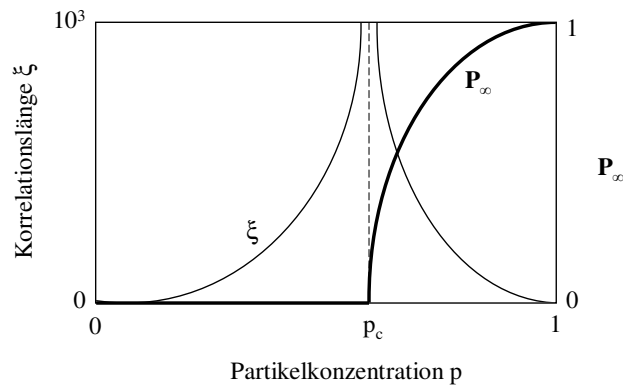


Abb. B3.15: Schematische Auftragung<sup>[88]</sup> der Wahrscheinlichkeit  $P_{\infty}$  (Gl. 3.13) und der Korrelationslänge  $\xi$  (Gl. 3.14) gegen den Besetzungsgrad  $p$ .

Eine weitere charakteristische Perkolationsgröße ist die mittlere Partikelanzahl in einem endlichen Cluster. Die mittlere Clustergröße  $S_{av}$  lässt sich über die Größe  $s$  und Anzahl  $n_s$  der endlichen Cluster berechnen.

$$S_{av} = \frac{\sum_{s=1}^{\infty} s \frac{s n_s}{\sum_{s=1}^{\infty} s n_s}}{\sum_{s=1}^{\infty} s n_s} = \frac{1}{p} \sum_{s=1}^{\infty} s^2 n_s \quad (\text{B3.17})$$



Nahe der Perkolationschwelle divergiert die durchschnittliche Clustergröße im Bereich ( $p < p_c$ ), oberhalb der Perkolationschwelle hingegen sinkt die mittlere Größe der endlichen Cluster.

$$S_{av} \sim |p - p_c|^{-\gamma} \tag{B3.18}$$

Die kritischen Skalierungsexponenten  $\beta$ ,  $\nu$  und  $\gamma$  beschreiben die geometrischen Eigenschaften des Sol-Gel-Übergangs (Tab. B3.1). Es handelt sich dabei um universelle Größen, die zwar von der Dimension des Systems, nicht aber von Gittertyp oder Perkolationsart abhängen.

Tabelle B3.1: Kritische Exponenten<sup>[82,88]</sup> nahe der Perkolationsgrenze  $p_c$  für ein dreidimensionales System.

Eigenschaft	Skalierung nahe bei $p_c$	Klassische Theorie	Experimentelle Werte
Gelanteil	$P_\infty(p) \sim  p - p_c ^\beta$	0,40	
Mittlere Clustergröße	$S_{av}(p) \sim  p - p_c ^{-\gamma}$	1,7	1,0 – 2,7
Korrelationslänge	$\zeta(p) \sim  p - p_c ^{-\nu}$	0,85	
Fraktale Dimension	$m \sim l^{d^f}$	2,5	1,7 – 2,2

Zur Beschreibung der Clusterform ist die fraktale Dimension (s. Kap. B3.2) eine wichtige Größe. Betrachtet man einen kreisrunden Ausschnitt der Clusterstruktur, nimmt die durchschnittliche Masse  $M$  eines Clusters mit steigendem Radius  $r$  zu:

$$M(r) \sim r^{d^f}, \quad \text{für } r \ll \zeta \tag{B3.18}$$

Die Form eines perkolierenden Clusters wird als homogene Struktur betrachtet, die aus vielen Zellen der Länge  $\xi$  zusammengesetzt ist. Oberhalb der Perkolationschwelle ist die Gelstruktur folglich bis zur Korrelationslänge  $\xi$  fraktal und auf größeren Längenskalen homogen<sup>[88]</sup>.

$$M(r) \sim \begin{cases} r^{d^f} & \text{für } r \ll \zeta \\ r^d & \text{für } r \gg \zeta \end{cases} \tag{B3.19}$$

---

Bei der fraktalen Dimension handelt es sich ebenfalls um eine universelle Größe, da  $d^f$  über die universellen Exponenten  $\beta$  und  $\nu$  ausgedrückt werden kann. Oberhalb des Gelpunkts gilt für die Masse  $M_\infty$  des „unendlichen“ Clusters auf einem Gitter der Größe  $L^d$  (mit Kantenlänge  $L$  und Dimension  $d$  folgender Ausdruck:

$$M_\infty \sim L^d P_\infty \sim L^d (p - p_c)^\beta \quad (\text{B3.20})$$

Dabei gelten für die Wahrscheinlichkeit  $P_\infty$  die Abhängigkeiten, die durch Gleichung B3.13 ausgedrückt werden. Wie bereits in Gleichung B3.17 erläutert, ist die Masse eines Körpers der Länge  $\xi$  proportional zu  $\xi^{d^f}$ . Unterteilt man das Gitter  $L^d$  in Einheitszellen der Größe  $\xi$ , ergibt sich für die Masse  $M_\infty$  des perkolierenden Clusters folgende Proportionalität:

$$M_\infty \sim \left(\frac{L}{\xi}\right)^d \xi^{d^f} \sim L^d (p - p_c)^{\nu d - \nu d^f} \quad (\text{B3.21})$$

Aus den Exponenten der Gleichungen B3.19 und B3.20 kann folglich die fraktale Dimension berechnet werden.

$$d^f = d - \frac{\beta}{\nu} \quad (\text{B3.22})$$

Im Gegensatz zu den universellen Exponenten aus Tabelle B3.1, ist die Perkolationsschwelle von der Gittergeometrie und von der Perkulationsart abhängig. In Tabelle B3.2 sind Schwellenwerte der unterschiedlichen Perkulationsmodelle gegenübergestellt.

Die Perkolationsschwelle der Platzperkolation kann in einen kritischen Volumenanteil  $\phi_c$  umgerechnet werden, indem die maximale Raumauffüllung des jeweiligen Gitters berücksichtigt wird. Im Gegensatz zu  $p_c$  ist  $\phi_c$  eine universelle Größe, die für alle Gitter einer Dimension gleich ist (in 2d:  $\phi_c = 0,45$  bzw. in 3d:  $\phi_c = 0,16$ ).

In der Bindungsperkolation (*bond percolation*) werden die Gitterplätze nicht zufällig mit Partikeln besetzt, sondern ein vollbesetztes Gitter vorgegeben und Bindungen zwischen Partikel und Nachbarpartikel statistisch geknüpft. Die Zugehörigkeit zu einem Cluster wird darüber definiert, ob zwei Bindungen über einen Pfad miteinander verbunden sind. Analog zur Platzperkolation ist der kritische Wert  $p_c$  erreicht, sobald sich ein Cluster gebildet hat, der das Gitter überspannt.

Der Kontinuumsansatz ist, im Gegensatz zur Platz- und zur Bindungsperkolation, nicht auf diskrete Plätze in regulären Gittern beschränkt und beschreibt daher die Natur eines dispersen Systems am besten. Die Koordinationszahl  $z$  entfällt in diesem Modell.

Tabelle B3.2: Perkolationsschwelle  $p_c$  für verschiedene Gittertypen<sup>[89]</sup>

Dimension	Gittertyp	$z$	$p_c^{\text{continuum}}$	Klassisch: $p_c = 1/(z-1)$	$p_c^{\text{bond}}$	$p_c^{\text{site}}$
2	Quadrat	4		0,33	0,50	0,59
	Dreieck	6	0,31	0,20	0,35	0,50
3	Diamant	4		0,33	0,39	0,43
	Würfel	6	0,034	0,20	0,25	0,31
	bcc	8		0,14	0,18	0,25

( $z$  = Koordinationszahl, bcc = kubisch raumzentriertes Gitter)

Je höher die Dimension und je größer die Koordinationszahl eines Modellsystems ist, desto mehr Möglichkeiten gibt es, zwei Partikel zu verbinden. Mit steigendem  $z$  und  $d$  nimmt die Perkolationsschwelle daher ab. Aus dem gleichen Grund ist der kritische Wert für die Bindungsperkolation  $p_c^{\text{bond}}$  kleiner als der Wert für die Platzperkolation  $p_c^{\text{site}}$ : In einem quadratischen Gitter besitzt eine Bindung sechs benachbarte Anknüpfungspunkte, ein Gitterplatz hingegen hat nur vier direkt angrenzende Nachbarplätze. Da ein kontinuierliches System nicht durch Koordinationszahlen begrenzt ist, weist es im Vergleich zu den anderen Ansätzen immer die geringste Perkolationsschwelle auf.

---

## 4. Ionische Leitfähigkeit in dispersen Systemen

Elektrische Leitfähigkeit beschreibt den Ladungstransport durch ein leitendes Medium. Für den Transport von Ionen ist aus kinetischer Sicht eine hohe Beweglichkeit der Ionen erforderlich. Thermodynamisch gesehen wird für den Ionentransport ein chemischer oder ein elektrischer Potentialgradient vorausgesetzt. Aus dem Bestreben, den Potentialgradienten abzubauen, entsteht eine kollektive Teilchenbewegung, bis sich ein Gleichgewicht oder ein stationärer Zustand einstellt.

### 4.1. Diffusion und Leitfähigkeit

Der Teilchenfluss  $j_i$  in einem Elektrolyten ist auf zwei Prozesse zurückzuführen: Diffusion  $j_{i,D}$  und Migration  $j_{i,M}$ .

$$j_i = j_{i,D} + j_{i,M} \quad (\text{B4.1})$$

Die Ursache für die Transportdiffusion ist ein chemischer Potentialgradient, der näherungsweise durch einen Konzentrationsgradienten beschrieben werden kann. Im eindimensionalen Fall ergibt sich für den Diffusionsterm:

$$j_{i,D} = -z_i F \cdot D_i \cdot \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (\text{B4.2})$$

Hier ist  $z$  die Ionenwertigkeit,  $\partial c/\partial x$  der Konzentrationsgradient in  $x$ -Richtung und  $D$  der Diffusionskoeffizient.

Der zweite Beitrag (Gl. B4.1), ist ein Migrationsprozess, der durch einen elektrischen Potentialgradienten  $\nabla\phi$  hervorgerufen wird.

$$j_{i,M} = -c_i \cdot z_i F \cdot u_i \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (\text{B4.3})$$

Mit Hilfe der *Einstein-Beziehung* kann die Ionenbeweglichkeit durch folgenden Ausdruck

$u_i = \frac{z_i F}{RT} \cdot D_i$  ersetzt werden.

$$j_{i,M} = -c_i \cdot \frac{z_i^2 F^2}{RT} \cdot D_i \cdot \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (\text{B4.4})$$

Durch Gleichsetzen mit dem *Ohmschen Gesetz*  $j = -\sigma \cdot \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right)$  wird die *Nernst-Einstein-Gleichung* als Ausdruck für die Teilleitfähigkeit  $\sigma_i$  erhalten, die die Ionensorte  $i$  zur Gesamtleitfähigkeit beiträgt.

$$\sigma_i = \frac{z_i^2 F^2}{RT} \cdot c_i \cdot D_i \quad (\text{B4.5})$$

Für ein Material, das in einer Lithiumionenbatterie eingesetzt wird, ist die Beweglichkeit der Lithiumionen ein wichtiges Kriterium, denn deren Beitrag zum Ladungstransport bestimmt die Leistungsdichte der Batterie.

Mittels Impedanzspektroskopie wird die Gesamtleitfähigkeit eines Materials bestimmt, wobei jedoch nicht zwischen verschiedenen Ladungsträgersorten differenziert werden kann. Aus diesem Grund ist die PFG-NMR Technik, mit deren Hilfe der individuelle Selbstdiffusionskoeffizient NMR-aktiver Kerne bestimmt werden kann, eine gute Ergänzung zur Leitfähigkeitsmessung.

In einem PFG-NMR Experiment wird der Diffusionskoeffizient basierend auf der *Brownschen Molekularbewegung* gemessen. Dieser Diffusionsprozess wird als Selbstdiffusion bezeichnet, da die Bewegung in Abwesenheit eines chemischen oder elektrischen Potentialgradienten stattfindet. Die Ionen bewegen sich dabei zufällig und ohne Vorzugsrichtung durch ein homogenes Medium. Der transversale Diffusionskoeffizient lässt sich mit Hilfe der *Stokes-Einstein-Gleichung* beschreiben:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot R_h} \quad (\text{B4.6})$$

Hier steht  $\eta$  für die Viskosität des Lösungsmittels und  $R_h$  für den hydrodynamischen Radius der mobilen Spezies.

Die Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten ermöglicht es, in Flüssigelektrolyten die Koordinationssphäre eines Ions abzuschätzen. Umgeben von einer Ionenwolke aus Solvathülle und Gegenionen ist ein Ion in seiner Beweglichkeit eingeschränkt. In einem Gelelektrolyten, der aus einer Flüssig- und einer Festphase besteht, wird der

---

Diffusionskoeffizient darüber hinaus durch Wechselwirkungen zwischen dem Ion und dem Gelnetzwerk beeinflusst. Je nach Koordinationsvermögen des Gelbildners erfolgt der Ladungstransport über einen *hopping*-Mechanismus entlang der flüssig/fest Grenzfläche, als Migrationsprozess in der Flüssigkeit oder durch Austauschprozesse zwischen den Phasen.

Durch die Variation der Elektrolytzusammensetzung und den Vergleich der resultierenden Diffusionskoeffizienten können Informationen über das Assoziations- und Koordinationsverhalten der Ionen erhalten werden. Eine Unterteilung in freie Ionen, Ionenpaare und koordinierte Ionen ist jedoch mittels PFG-NMR in der Regel nicht möglich, da die Bildung und der Zerfall dieser Ionenspezies so schnell verläuft, dass sich die Zeitskalen der Austauschprozesse und des NMR-Experiments um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Die Messergebnisse müssen daher als ein gemittelter Diffusionskoeffizient betrachtet werden.

Mit Hilfe der *Nernst-Einstein-Gleichung*<sup>[91]</sup> kann aus den Diffusionskoeffizienten der PFG-NMR Messungen die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolytsystems berechnet werden.

$$\sigma_{\text{NMR}} = \sum_i \frac{z_i^2 F^2}{RT} \cdot c_i \cdot D_i \quad (\text{B4.7})$$

Der berechnete Wert  $\sigma_{\text{NMR}}$  ist in der Regel größer als die impedanzspektroskopisch ermittelte Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{dc}}$ . Diese Abweichung wird in der Literatur häufig unter Einführung eines Korrekturfaktors diskutiert.

$$H_R = \frac{\sigma_{\text{NMR}}}{\sigma_{\text{dc}}} \quad (\text{B4.8})$$

Die Werte für das *Haven Verhältnis*  $H_R$  von ILs liegen typischerweise zwischen 1,3 – 2,0<sup>[91]</sup>. Da in die Berechnung der Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{NMR}}$  auch die Beiträge von ungeladenen Ionenpaaren und Koordinationsverbindungen einfließen, wird das *Haven Verhältnis* auch als Maß für den wechselseitigen Einfluss geladener Teilchen auf ihr Transportverhalten betrachtet. Ein *Haven Verhältnis*  $H_R > 1$  entsteht, wenn sich entgegen gesetzt geladenen Teilchen in die gleiche Richtung bewegen.

## 4.2. Physikalische Eigenschaften in heterogenen Materialien

Um verschiedene Materialeigenschaften heterogener Körper berechnen zu können, wurde eine universelle Methode entwickelt, die in der Literatur<sup>[92-94]</sup> als *effective medium theory* (EMT) bezeichnet wird. In dieser Theorie wird eine makroskopische Eigenschaft (wie z. B. die elektrische oder die thermische Leitfähigkeit) eines Mischkörpers als eine effektive Größe betrachtet, die aus den individuellen Parametern der einzelnen Bestandteile abgeleitet werden kann.

Für ein disperses System mit sphärischen Partikeln stellt Maxwell einen mathematischen Zusammenhang zwischen der Gleichstromleitfähigkeit und dem Partikelgehalt her.<sup>[93]</sup> In diesem Ansatz wird das Dispersionsmedium als eine kontinuierliche Phase mit der Leitfähigkeit  $\sigma_m$  betrachtet, in die Partikel mit der Leitfähigkeit  $\sigma_p$  eingebettet sind.

$$\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\sigma_m} = 1 + \left[ \frac{3(\Delta - 1)}{(\Delta + 2)} \right] \phi + O(\phi^2) \quad (\text{B4.9})$$

hierbei steht  $\sigma_{\text{eff}}$  für die Leitfähigkeit der Dispersion,  $\Delta$  für das Verhältnis aus  $\sigma_p/\sigma_m$  und  $\phi$  für den Volumenanteil der Partikeln im dispersen System. Für den Fall leitfähiger Partikel ist das Verhältnis  $\Delta = \infty$  und der Koeffizient erster Ordnung (d. h. der Term in der eckigen Klammer, der auch als „intrinsische Leitfähigkeit“ bezeichnet wird) gleich 3. Bei nicht leitenden Partikeln ( $\Delta = 0$ ) beträgt die intrinsische Leitfähigkeit der Dispersion  $-\frac{3}{2}$ .

In diesem Ansatz wird für den Teilchenfluss pauschal bei jedem Auftreffen auf einen Partikel angenommen, dass der Fluss zuvor ungehindert durch das kontinuierliche Medium strömte. Bei dieser Herangehensweise bleiben zwei Aspekte unberücksichtigt<sup>[95]</sup>, die sich auf ein leitendes Dispersionsmedium mit isolierenden Partikeln wie folgt auswirken:

- i.) Durch die isolierenden Bereiche im System ist die Leitfähigkeit der Dispersion geringer als die Leitfähigkeit des reinen Dispersionsmediums. Der tatsächliche Fluss durch die Dispersion ist daher geringer als durch das kontinuierliche Medium.
- ii.) Jeder Partikel erzeugt eine Störung des Teilchenflusses, die den Fluss am benachbarten Partikel verstärkt.

Die Auswirkungen dieser beiden Näherungen sind gegenläufig und gleichen sich daher teilweise aus. Für Dispersionen mit geringem Partikelgehalt stimmen die Berechnungen nach

---

der *Maxwell-Gleichung* (B4.9) in der Regel gut mit den experimentell ermittelten Werten überein<sup>[92,94]</sup>.

Für konzentrierte Systeme bzw. Mischkörper mit komplexer Mikrostruktur wurde dieses Modell mehrfach erweitert und angepasst. Landauer<sup>[95]</sup> hat dazu einen ausführlichen Übersichtsartikel geschrieben, in dem verschiedene *effective medium theories* vorgestellt und deren Weiterentwicklung beschrieben wird.



---

## 5. Verwendete Messmethoden

In den folgenden Kapiteln werden der physikalische Hintergrund und die Anwendungsmöglichkeiten der eingesetzten Messmethoden vorgestellt.

### 5.1. Impedanzspektroskopie

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine zerstörungsfreie Technik zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Festkörpern oder Flüssigkeiten und ihrer Grenzflächen. Mit Hilfe dieses Verfahrens können Informationen über Korrosionsprozesse, über die Elektrodenkinetik oder über den Ladungstransport in unterschiedlichsten Materialien erhalten werden.

In einem Experiment wird eine sinusförmige Wechselspannung an die Probe angelegt und die Impedanz (der Wechselstromwiderstand) in Abhängigkeit von der Frequenz bestimmt. Um die Impedanzspektren auszuwerten, wird ein physikalisches Modell des Probensystems erstellt, in dem die elektrochemischen Prozesse durch elektronische Bauelemente abgebildet werden. Dieser Ersatzschaltkreis kann mathematisch ausgedrückt und an die Messergebnisse angepasst werden. Auf diese Weise kann jedem Element ein physikalisch sinnvoller Wert zugeordnet werden.

#### 5.1.1. Messprinzip

Bei dieser Methode<sup>[96]</sup> wird eine periodische Anregungsspannung  $U(t)$  mit der Kreisfrequenz  $\omega$  an die Probe angelegt. Das daraus resultierende elektrische Feld bewirkt in dem zu untersuchenden Material eine Verschiebung der Ladungsträger. Ist die Anregungsamplitude  $U_0$  sehr klein, kann die Antwort des elektrochemischen Systems als linear betrachtet werden

$$U(t) = U_0 \cdot \sin(\omega t) \tag{B5.1}$$

Die sinusförmige Wechselspannung erzeugt unter diesen Bedingungen einen sinusförmigen Antwortstrom mit gleicher Frequenz (Abb. B5.1). Je nach Probensystem sind Spannungs- und Stromsignal um einen Phasenwinkel  $\phi$  verschoben.

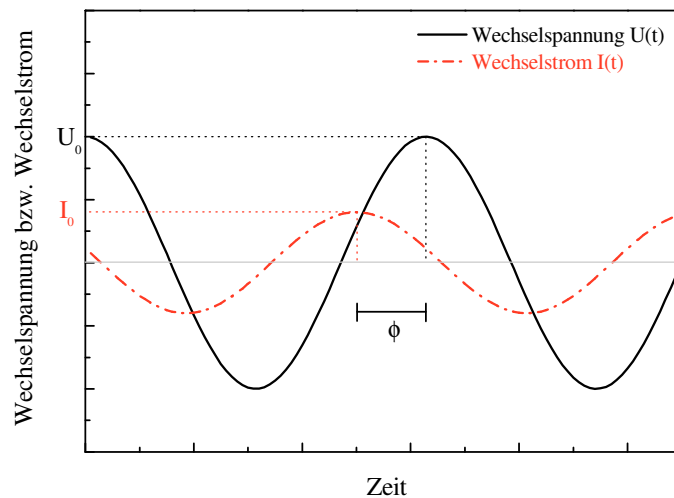


Abb. B5.1: Phasenverschiebung  $\phi$  zwischen Wechselspannung  $U(t)$  und Wechselstrom  $I(t)$

Das zeitabhängige Wechselstromsignal  $I(t)$  kann mathematisch äquivalent durch kartesische Koordinaten

$$I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t - \phi) \quad (\text{B5.2})$$

oder durch Polarkoordinaten

$$\hat{I}(t) = I_0 \cdot \exp(i\omega t - \phi(\omega)) \quad (\text{B5.3})$$

mit der imaginären Einheit  $i = \sqrt{-1} = \exp(i \pi / 2)$  beschrieben werden. Mit dem Zeichen „ $\hat{\phantom{x}}$ “ werden in dieser Arbeit komplexe Zahlen gekennzeichnet.

Wird die Wechselspannung (Gl. B5.1) durch Polarkoordinaten ausgedrückt, ergibt sich

$$\hat{U}(t) = U_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{B5.4})$$

Die Impedanz  $Z$  folgt analog zum Gleichstromwiderstand dem *Ohmschen Gesetz*.

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{\hat{U}(t)}{\hat{I}(t)} \quad (\text{B5.5})$$

Im Fall sinusförmiger Funktionen ist der komplexe Wechselstromwiderstand zeitlich invariant und nur von der Frequenz der Anregungsspannung abhängig.

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{U_0}{I_0} \exp(i\phi(\omega)) = |Z(\omega)| \exp(i\phi(\omega)) \quad (\text{B5.6})$$

Diese komplexe Größe lässt sich mit Hilfe der *Eulerschen Beziehung* ( $\exp(i\phi) = \cos \phi + i \sin \phi$ ) in einen Realteil  $Z'(\omega)$  und einen Imaginärteil  $Z''(\omega)$  zerlegen, indem die Exponentialfunktion in die trigonometrische Form umgewandelt wird:

$$\begin{aligned} \hat{Z}(\omega) &= |Z(\omega)| \cos \phi(\omega) + i |Z(\omega)| \sin \phi(\omega) \\ &= Z'(\omega) + i Z''(\omega) \end{aligned} \quad (\text{B5.7})$$

Die Impedanz ist ein Maß für die im System transportierte Energie: Der Realteil  $Z'$  entspricht der Energie, die im System in Wärme umgewandelt wird, und der Imaginärteil  $Z''$  stellt die Energie dar, die im System gespeichert wird. Diese Unterteilung kann anhand eines Zeigerdiagramms (Abb. B5.2) graphisch veranschaulicht werden. In der *Gaußschen Zahlenebene* wird eine komplexe Größe als Vektor dargestellt.

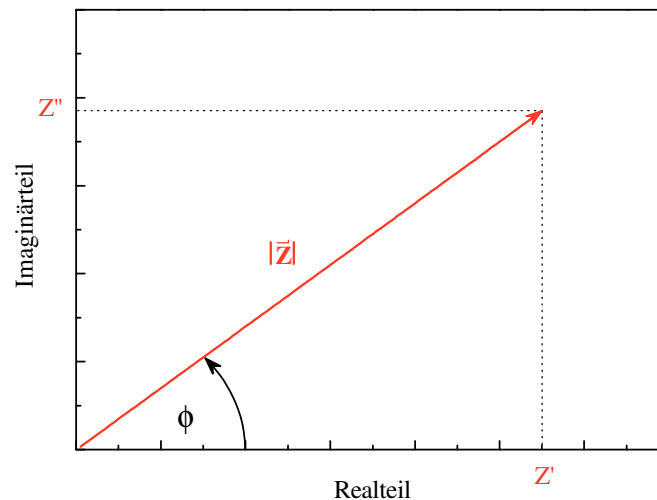


Abb. B5.2: Zeigerdiagramm als graphische Darstellung der komplexen Impedanz in der *Gaußschen Zahlenebene*

Die Länge des Vektors entspricht dem Wert der Amplitude, d. h. dem Betrag der Impedanz,

$$|Z(\omega)| = \sqrt{(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2} \quad (\text{B5.8})$$

und der Winkel des Zeigers stellt den Phasenwinkel  $\phi$  dar.

---


$$\phi = \arctan \left( \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)} \right) \quad (\text{B5.9})$$

Für die Interpretation der Messergebnisse wird in der Impedanzspektroskopie häufig der Imaginärteil gegen den Realteil aufgetragen; diese Darstellung wird *Nyquist-Plot* genannt. Ein Nachteil dieser Auftragung ist, dass die Information über die Frequenzabhängigkeit der Prozesse verloren geht. Alternativ wird daher die spektroskopische Darstellungsweise verwendet, die als *Bode-Plot* bezeichnet wird. Hierbei werden der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel gegen die Frequenz des Anregungssignals aufgetragen.

### 5.1.2. Relevante Ersatzelemente und Schaltungen

Zur Auswertung eines Impedanzspektrums wird das frequenzabhängige Verhalten der Probe modelliert, indem das untersuchte elektrochemische System durch eine geeignete Anordnung elektrischer Bauelemente simuliert wird.

Ein *Ohmscher Widerstand*  $Z_R$  (bzw.  $R$ ) ist eine frequenzunabhängige und rein reelle Größe. Wird ein elektrisches Wechselfeld angelegt, findet keine Phasenverschiebung zwischen Strom- und Spannungssignal statt ( $\phi = 0$ ). In der *Nyquist-Auftragung* ist der *Ohmsche Widerstand* daher ein Punkt auf der Realachse.

$$\hat{Z}_R(\omega) = R = \frac{U_0}{I_0} \quad (\text{B5.10})$$

Ein ideal kapazitiver Widerstand  $Z_C$  hingegen ist eine imaginäre Größe und bewirkt in einem Wechselstromkreis eine Phasenverschiebung um  $90^\circ$ ; d. h. der Strom eilt der Spannung voraus ( $\phi = -\pi/2$ ). Der Vektor im Zeigerdiagramm verläuft in diesem Fall parallel zur Imaginärachse.

$$\hat{Z}_C(\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (\text{B5.11})$$

Auch ein rein induktiver Widerstand  $Z_L$  besteht ausschließlich aus einer imaginären Komponente. Durchfließt ein Wechselstrom eine Spule bleibt der Strom, im Gegensatz zum Kondensator, um  $90^\circ$  hinter der Spannung zurück ( $\phi = +\pi/2$ ). Der induktive Widerstand ist direkt proportional zur Anregungsfrequenz: Bei niedrigen Frequenzen geht er gegen Null.

$$\hat{Z}_L(\omega) = i\omega L \quad (\text{B5.12})$$

Neben diesen idealisierten Bauelementen können zur Anpassung an reale Messbedingungen Impedanzelemente eingeführt werden, um Abweichungen vom idealen Verhalten auszugleichen. Mit dem Konstantphasenelement (*constant phase element*, CPE) kann eine frequenzunabhängige Phasenverschiebung zwischen angelegter Spannung und resultierendem Strom beschrieben werden. Dieses Bauteil wird häufig statt eines idealen Kondensators eingesetzt.

$$\hat{Z}_{\text{CPE}}(\omega) = A \cdot (i\omega)^{-\alpha} \quad (\text{B5.13})$$

Die Impedanz des CPEs  $Z_{\text{CPE}}$  berechnet sich aus zwei frequenzunabhängigen, empirischen Konstanten  $A$  und  $\alpha$  und kann zwei Grenzfälle annehmen: Wenn  $\alpha = 1$  und  $A = 1/C$  gilt, weist das CPE das elektrische Verhalten eines idealen Kondensators auf. Ist hingegen  $\alpha = 0$  und  $A = R$ , dann geht das CPE in einen *Ohmschen Widerstand* über.

Zur Beschreibung eines elektrochemischen Systems werden mehrere der genannten Grundelemente in Reihen- und Parallelschaltung verknüpft. Da die Impedanz als Wechselstromanalogon zum *Ohmschen Widerstand* betrachtet werden kann, gelten auch hier die *Kirchhoffschen Gesetze*.

Bei einer Reihenschaltung ergibt sich die Gesamtimpedanz aus der Addition der Einzelelemente:

$$\hat{Z} = \hat{Z}_1 + \hat{Z}_2 + \hat{Z}_3 \quad (\text{B5.14})$$

Für eine parallele Anordnung der Bauteile gilt: Der Kehrwert der Gesamtimpedanz ist die Summe der reziproken Einzelkomponenten.

$$\hat{Z}^{-1} = \frac{1}{\hat{Z}_1} + \frac{1}{\hat{Z}_2} + \frac{1}{\hat{Z}_3} \quad (\text{B5.15})$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen lässt sich die Gesamtimpedanz einer Serienschaltung aus *Ohmschen Widerstand*  $R$  und Kapazität  $C$  berechnen.

$$\hat{Z}(\omega) = \left( R + \frac{1}{i\omega C} \right) \quad (\text{B5.16})$$

Durch den kapazitiven Widerstand ist die Impedanz frequenzabhängig: Bei niedrigen Frequenzen dominiert der Imaginärteil der Impedanz, aber mit steigender Frequenzen nimmt der Einfluss des Kondensators ab und der reelle Widerstand wird bestimmend.

Für ein parallel geschaltetes RC-Glied gilt:

$$\hat{Z}(\omega) = \left( \frac{1}{R} + i\omega C \right)^{-1} = \frac{R \cdot \hat{Z}_C}{R + \hat{Z}_C} \quad (\text{B5.17})$$

Mit steigender Frequenz wird der Kondensator schneller ge- und entladen und damit eine größere Anzahl an Ladungsträger pro Zeiteinheit transportiert. Durch diesen Effekt schließt der Kondensator bei sehr hohen Frequenzen den Stromkreis kurz. Im niederfrequenten Bereich hingegen wird die Impedanz durch den *Ohmschen Widerstand* dominiert, da der Kondensator bei Gleichstrom komplett aufgeladen nicht mehr zum Stromfluss beiträgt. In der komplexen Zahlenebene ergibt die Impedanz eines parallel geschalteten RC-Glieds einen Halbkreis (Abb. B5.3).

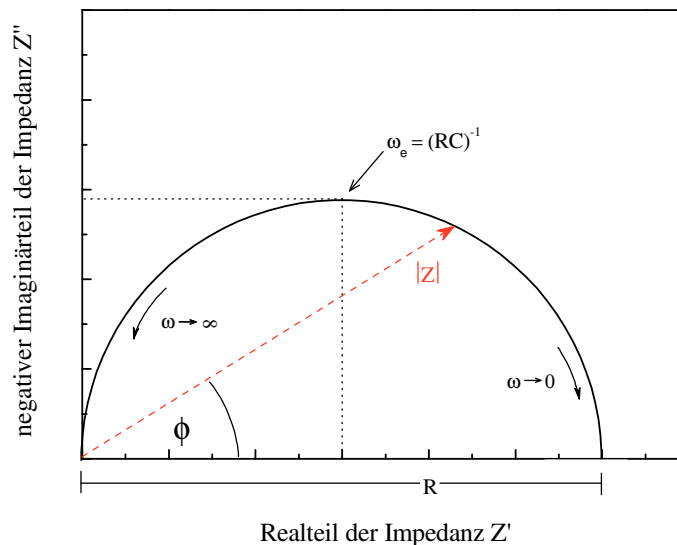


Abb. B5.3: Der Halbkreis im Nyquist-Plot beschreibt das Impedanzverhalten eines parallel geschalteten RC-Glieds.

Der Durchmesser des Halbkreises entspricht dem Gleichstromwiderstand  $R$  der Schaltung. Aus dem Kehrwert der Peakfrequenz  $\omega_e$  kann die Relaxationszeit  $\tau$  des entsprechenden Prozesses berechnet werden.

$$\frac{1}{\omega_e} = \tau = RC \quad (5.18)$$

Um einen Prozess vollständig verfolgen zu können, muss zur Erfassung des kompletten Halbkreises das Messfenster so gewählt werden, dass die Peakfrequenz deutlich kleiner als die höchste und deutlich größer als die kleinste Messfrequenz ist. Ein System mit sehr kleinen Zeitkonstanten benötigt gegebenenfalls so hohe Anregungsfrequenzen, dass sie außerhalb des experimentell zugänglichen Messbereichs liegen. In diesem Fall kann die Probe gekühlt werden, um den elektrochemischen Prozess zu verlangsamen. Mit abnehmender Temperatur steigt die Relaxationszeit und das Spektrum wird zu niedrigeren Frequenzen verschoben.

In einem elektrochemischen System können überdies mehrere Vorgänge gleichzeitig ablaufen. Es hängt dabei von der Peakfrequenz und der maximalen Frequenz der jeweiligen Prozesse ab, ob sich die Halbkreise im *Nyquist-Plot* überlagern oder getrennt vorliegen. Für eine optimale Auflösung müssen sich die dielektrischen Relaxationszeiten mindestens um zwei Zehnerpotenzen unterscheiden.

### 5.1.3. Auswertung eines Impedanzspektrums

Zur Auswertung der Messergebnisse wird aus Reihen- und Parallelschaltungen elektrischer Bauelemente eine theoretische Impedanzfunktion errechnet, die der Frequenzdispersion des Probensystems entspricht. Da unterschiedliche Ersatzschaltbilder die gleiche Impedanzfunktion ergeben können, sollte bei der Auswahl des theoretischen Modells immer der Vergleich mit dem physikalischen System ausschlaggebend sein.

Bei einer Impedanzmessung wird die zu untersuchende Probe zwischen zwei plan parallelen Stromabnehmern positioniert und eine Wechselspannung zwischen diesen Platten angelegt. Dieser Messaufbau (Abb. B5.4) kann durch einen Kondensator, der für das elektrische Verhalten der Stromabnehmer steht, und einer Spule, deren Induktion die unzureichende Abschirmung der Zuleitungskabel repräsentiert, modelliert werden.

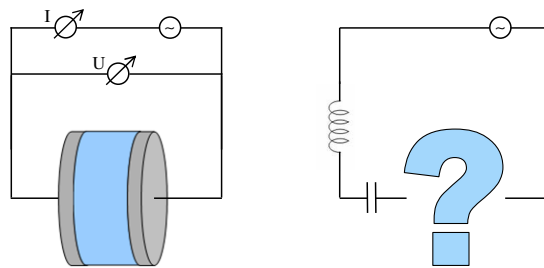


Abb. B5.4: Messanordnung für Impedanzuntersuchungen; *links*: die zu untersuchende Probe (blau) in einem homogenen Wechselfeld; *rechts*: das Ersatzschaltbild zur Probenhalterung.

Um das Probesystem zu modellieren, muss die Probe entsprechend der physikalischen Schichten und chemischen Reaktionen in so genannte Phasen unterteilt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein ionenleitender Elektrolyt zwischen zwei platinbeschichteten Elektroden untersucht. Da Platin ein inertes Metall ist und unter den gewählten Messbedingungen keine Ionen einlagert, kann die Platinschicht als ionenblockierende Elektrode betrachtet werden. Im elektrischen Feld wird an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode eine elektrochemische Doppelschicht aufgebaut, es kommt aber nicht zu einem Ladungsdurchtritt. Die Funktion einer ionenblockierenden Elektrode ist einzig die Kontaktierung des Elektrolyten und kann daher mit einem Stromabnehmer gleichgesetzt werden. Aus diesem Grund wird das elektrische Verhalten der Elektrode nicht gesondert im Modell des Probensystems aufgeführt.

In einem Elektrolyten erzeugt das Anlegen eines elektrischen Feldes einen elektrischen Potentialgradienten. Um diesen Potentialunterschied zu kompensieren, laufen in einem leitenden Dielektrikum zwei Prozesse ab: Zum einen bewegen sich die mobilen Ladungsträger vom Ort des höheren zum Ort des niedrigeren Potentials, woraus ein *Faradayscher Strom* resultiert, der in einem Ersatzschaltbild durch einen OHMSCHEN Widerstand beschreiben lässt; zum anderen werden gebundene Ladungsträger (z.B. Atomhüllen oder permanente Dipole) polarisiert und erfahren dabei eine geringe lokale Verschiebung. Dies entspricht dem elektrischen Verhalten eines idealen Kondensators. Da diese beiden Vorgänge gleichzeitig ablaufen, wird ein Ionenleiter bei der Auswertung von Impedanzspektren als ein parallel geschaltetes RC-Glied (Abb. B5.5) modelliert.



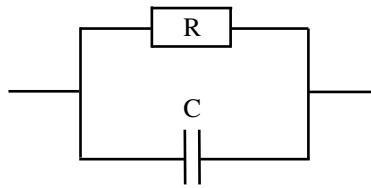


Abb. B5.5: Das Ersatzschaltbild eines parallel geschalteten RC-Glieds simuliert das dielektrische Verhalten eines Elektrolyten.

Die Kennzahl eines Plattenkondensators ist die spezifische Kapazität  $C$ . Wie viel Ladung  $Q$  auf den Platten gespeichert werden kann, hängt von der Geometrie des Plattenkondensators und von der angelegten Spannung  $U$  ab.

$$C = \frac{Q}{U} = \epsilon \cdot \frac{A}{L} \tag{B5.19}$$

Hierbei ist  $L$  der Abstand zwischen den Kondensatorplatten und  $A$  die Fläche der Platten. Die Permittivität  $\epsilon$  ist ein Maß dafür, wie durchlässig ein Dielektrikum für elektrische Felder ist. Je höher die Polarisierbarkeit des Materials zwischen den Kondensatorplatten ist, desto höher ist die Kapazität des Kondensators.

Die Größenordnung der Kapazität bzw. Permittivität kann ein Hinweis darauf sein, wie der dazugehörige Prozess mechanistisch einzuordnen ist. Beispielsweise können Messergebnisse eines Pulverpresslings in einem *Nyquist-Plot* zwei Halbkreise aufweisen, wenn die Leitfähigkeit des Kornvolumens und der Korngrenzen zu unterscheiden ist. In Tabelle B5.1 sind zur Veranschaulichung entsprechende Literaturwerte für Kapazitäten und Permittivitäten aus dem *Brick-Layer-Modell*<sup>[97]</sup> für Festkörperionenleiter aufgeführt.

Tabelle B5.1: Zuordnungsbeispiele für Kapazitäten  $C$  und relative Permittivitäten  $\epsilon_r$  zu verschiedenen Prozessen, die im elektrischen Feld in einer elektrochemischen Zelle auftreten können.<sup>[97]</sup>

Kapazität	rel. Permittivität	Prozess
$10^{-12}$ F	$< 100$	Dielektrische Relaxation im Kornvolumen
$10^{-11} - 10^{-8}$ F	$10^2 - 10^3$	Polarisation der Korngrenzen
$10^{-7} - 10^{-5}$ F	$10^3 - 10^4$	Elektrodenpolarisation

---

Darüber hinaus können aus den Impedanzspektren noch weitere stoffspezifische Parameter, wie z. B. die Leitfähigkeit und die Aktivierungsenergie des Leitungsprozesses, ermittelt werden. Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  ist der reziproke Gleichstromwiderstand der Probe in Abhängigkeit des geometrische Faktors (Dicke  $d$  und Fläche  $A$  der Probe).

$$\sigma_{dc} = \frac{1}{R} \cdot \frac{d}{A} \quad (\text{B5.20})$$

Um die Aktivierungsenergie des Prozesses zu bestimmen, muss eine temperaturabhängige Messung durchgeführt werden. Aus dem *Arrhenius-Plot*, in dem der Logarithmus der ermittelten Leitfähigkeiten  $\sigma_{dc}$  gegen die reziproke Temperatur aufgetragen wird, kann an der resultierenden Geradensteigung die Aktivierungsenergie  $E_a$  abgelesen werden.

$$\sigma_{dc} = \left( \frac{A}{T} \right) \cdot \exp\left( -\frac{E_a}{kT} \right) \quad (\text{B5.21})$$

Die Bestimmung der Leitfähigkeit ist zumeist mit einem größeren Fehler behaftet als die Bestimmung der Aktivierungsenergie, da es sich bei der Leitfähigkeit um einen Absolutwert handelt, in den die Probengeometrie einfließt. Ein fehlerhafter geometrischer Faktor wirkt sich auf die temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit als systematischer Fehler aus. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie wird jedoch von diesem Fehler nicht beeinflusst, das es sich bei der Aktivierungsenergie um eine relative Größe handelt.

Bei der Probenpräparation ist darauf zu achten, dass eine homogene Probe vermessen wird. Denn sind in einer Probe beispielsweise unterschiedlich lange Leitungspfade für den Stromfluss verantwortlich, führt dies zu einer Verteilung von Relaxationszeiten und damit zu einem nicht-idealen elektrischen Verhalten. Auch die Oberflächenrauheit einer Probe oder der Stromableiter kann einzelne Strompfade verlängern oder verkürzen.

Um einen optimalen elektrischen Kontakt zwischen Probe und Messgerät zu gewährleisten, müssen die Metallelektroden vor jeder Messung poliert und gründlich gereinigt werden. Auch der Anpressdruck zwischen Elektrode und Probensystem ist ein wichtiger Aspekt der Probenpräparation. Bei schlechtem Kontakt setzt die Elektrodenpolarisation bei höheren Frequenzen ein und kann andere Prozesse in diesem Frequenzbereich überlagern.

Vor der Auswertung wird ein theoretisches Modell des Probensystems erstellt und die daraus berechnete Impedanzfunktion an die experimentell ermittelte Kurve angepasst. Ausgehend von geeigneten Startwerten werden die Parameter der Fittingfunktion mittels mathematischer Algorithmen wie der CLNS-Methode<sup>[98]</sup> (*complex nonlinear least square fitting*) so lange

variiert, bis die Fehlerabweichung zwischen Theorie und Experiment ein Minimum erreicht hat. Mit Hilfe dieser statistischen Methoden kann eine quantitative Aussage über die Übereinstimmung zwischen theoretischem und physikalischem Modell getroffen werden.

## 5.2. Kernmagnetresonanzspektroskopie

Die Kernmagnetresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) ist eine der wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung organischer Moleküle<sup>[99]</sup>. Dieses zerstörungsfreie Verfahren wird aber auch in anderen Bereichen, wie der Physik, der anorganischen Chemie, der Biochemie und der Medizin verwendet, um Strukturen oder dynamische Prozesse zu untersuchen.

Mit Hilfe der speziellen Technik der PFG-NMR-Spektroskopie (*pulsed field gradient*) kann die translatorische Bewegung von Molekülen und Ionen gemessen werden. Da deren Mobilität stark von ihrer chemischen Umgebung abhängt, liefert diese Messmethode aufschlussreiche Informationen über intermolekulare Wechselwirkungen. Zur Untersuchung von Ionenleitern ist PFG-NMR eine hilfreiche Ergänzung zur EIS. Bei der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit mit Hilfe der EIS wird über alle mobilen Ladungsträger gemittelt, während in der NMR-Technik zwischen unterschiedlichen Spezies differenziert werden kann. Enthält ein Material mehrere mobile Ladungsträger kann jeder dieser Spezies ein Selbstdiffusionskoeffizient zugeordnet werden. Bevor jedoch auf den physikalischen Hintergrund dieser Spezialanwendung eingegangen wird, erfolgt zunächst eine kurze Einführung in die NMR-Spektroskopie.

### 5.2.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Ein Atomkern bestehend aus Protonen und Neutronen wird über drei Kennzahlen definiert: die Kernladungszahl (Anzahl der Protonen), die Massenzahl (Summe aus Protonen- und Neutronenzahl) und die Spinquantenzahl. Atome mit gleicher Kernladungszahl aber unterschiedlicher Massenzahl werden Isotope genannt: z.B.  ${}^6_3\text{Li}$  und  ${}^7_3\text{Li}$ . Diese unterscheiden sich in ihrer Spinquantenzahl  $J$ . Kerne mit ungerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl weisen eine ganzzahlige Kernspinquantenzahl auf. Im Gegensatz dazu besitzen Kerne mit einer ungeraden Anzahl an Protonen und einer geraden Anzahl an Neutronen (und umgekehrt) eine halbzahlige Spinquantenzahl. Alle Atomkerne mit  $J > 0$  sind NMR aktiv. Der Fall  $J = 0$

tritt dann ein, wenn eine gerade Anzahl Protonen als auch Neutronen den Kern bilden. Diese Isotope (z.B.  $^{12}\text{C}$ ) sind ungeeignet für NMR-spektroskopische Untersuchungen.

Kerne mit  $J \neq 0$  besitzen einen Eigendrehimpuls  $P$

$$P = \sqrt{J(J+1)} \cdot \hbar \quad (\text{B5.22})$$

(hier ist  $\hbar$  das *Plancksche Wirkungsquantum*  $h$  geteilt durch  $2\pi$ ) und damit verknüpft ein magnetisches Moment  $\mu$ .

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (\text{B5.23})$$

Das gyromagnetische Verhältnis  $\gamma$  ist eine kernspezifische Konstante.

In einem statischen externen Magnetfeld  $B_0$  richtet sich der Drehimpulsvektor relativ zum Feld aus und beschreibt eine Kegelbewegung (Abb. B5.6), wobei immer der gleiche Winkel  $\theta$  zwischen Spin und externem Feld beibehalten wird.

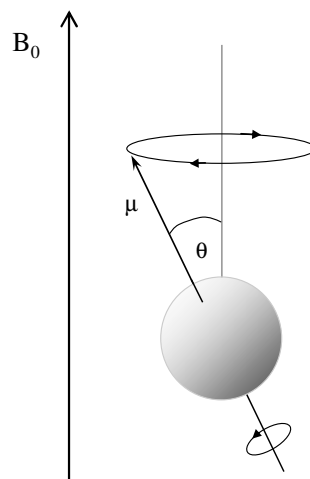


Abb. B5.6: Spin-Präzession im magnetischen Feld  $B_0$

Die Geschwindigkeit dieser Präzession wird *Larmor-Frequenz*  $\nu_L$  genannt und ist proportional zur Magnetfeldstärke  $B_0$ :

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0 \quad (\text{B5.24})$$

Für die Orientierung am externen Magnetfeld gibt es eine diskrete Anzahl an Zuständen  $(2J + 1)$ . Die Richtungsquantelung wird durch die magnetische Quantenzahl  $m_J$  ausgedrückt. Die Komponente des magnetischen Moments  $\mu_z$  bezüglich der z-Achse beträgt:

$$\mu_z = \gamma \cdot m_J \cdot \hbar \quad (\text{B5.25})$$

Die Orientierungsquantenzahl  $m_J$  kann Werte zwischen  $-J$  und  $+J$  annehmen. In Abbildung B5.7 wird diese Quantelung an einem Kern mit  $J = 1/2$  (wie beispielsweise  $^1\text{H}$  oder  $^{13}\text{C}$ ) veranschaulicht. Für  $J = 1/2$  existieren zwei Zustände unterschiedlicher Energieniveaus:  $m_J = +1/2$  wird als  $\alpha$ -Zustand und  $m_J = -1/2$  als  $\beta$ -Zustand bezeichnet.

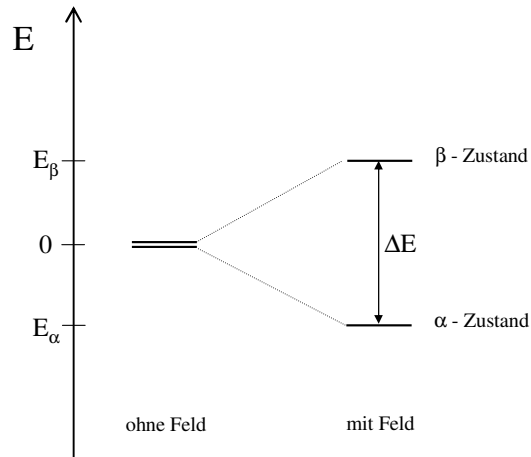


Abb. B5.7: Abb. B5.7: Energieniveauschema für einen Kern mit  $I = 1/2$

Die Energie  $E_{m_J}$  eines Spins im externen Magnetfeld  $B_0$  beträgt

$$E_{m_J} = -\gamma \cdot m_J \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (\text{B5.26})$$

Daraus lässt sich die Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus berechnen. Diese Übergangsenergie kann auch durch die *Larmor-Frequenz*  $\nu_L$  (Gl. B5.22) ausgedrückt werden:

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 = h\nu_L \quad (\text{B5.27})$$

In der NMR-Spektroskopie werden jedoch nicht einzelne Atomkerne, sondern eine Vielzahl von Kernen untersucht. Sämtliche Kernmomente nehmen dabei einen der erlaubten Energiezustände ein, so dass die Besetzungszahlen  $N_\alpha$  und  $N_\beta$  gemäß der *Boltzmann-Verteilung* berechnet werden können:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \approx 1 - \frac{\Delta E}{kT} = 1 - \frac{\gamma \cdot \hbar \cdot B_0}{kT} \quad (\text{B5.28})$$

Im Gleichgewichtszustand gibt es somit einen geringen Überschuss an Kernen im energetisch günstigen  $\alpha$ -Zustand. Werden alle Momentvektoren entlang der z-Achse aufaddiert, resultiert

---

ein Gesamtvektor in Richtung des Magnetfelds. Diese makroskopische Magnetisierung  $M$  kann modellhaft als Doppelkegel (Abb. B5.8) dargestellt werden, um den sämtliche  $z$ -Vektoren mit der *Larmor-Frequenz* präzedieren.

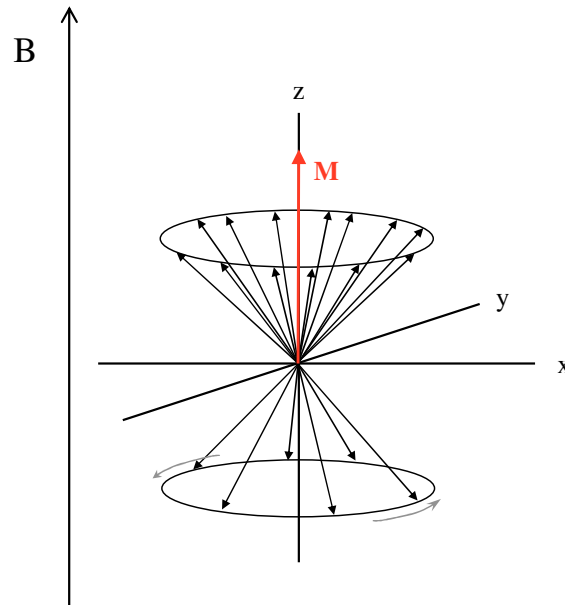


Abb. B5.8: Ausrichtung der Spins bei angelegtem Magnetfeld  $B$ ; Besetzungsverteilung auf dem Doppelpräzessionskegel führt zu einer makroskopischen Gesamtmagnetisierung  $M$  in  $z$ -Richtung

Zur Vereinfachung wird in den folgenden Darstellungen nur noch der Gesamtvektor dargestellt. Um ein NMR-Signal zu erzeugen, wird ein zusätzliches Magnetfeld  $B_1$  senkrecht zu  $B_0$ , d.h. in der  $x,y$ -Ebene, eingestrahlt. Werden die Kerne dabei einem Radiofrequenz(RF)-Puls der *Larmor-Frequenz* ausgesetzt, wird die Energie absorbiert und Übergänge zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustand induziert (Gl. B5.25). Der neue Besetzungsgrad ist von der Leistung des RF-Pulses abhängig. Im Folgenden (Abb. B5.9) sollen die beiden wichtigsten Pulse der NMR-Spektroskopie kurz vorgestellt werden.

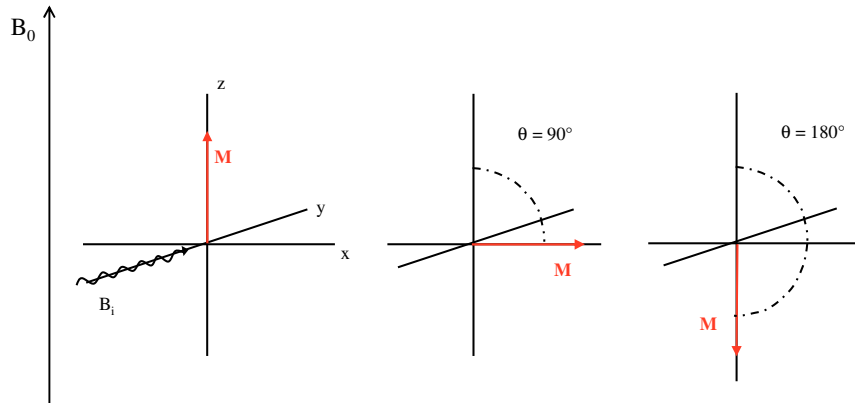


Abb. B5.9: Einfluss des  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  RF-Impulses auf die Ausrichtung der makroskopischen Magnetisierung  $M$  im rotierenden Koordinatensystem

Der sogenannte  $90^\circ$ -Puls ( $\pi/2$ -Puls) regt exakt so viele Übergänge an, dass die ursprüngliche Unterbesetzung des  $\beta$ -Zustands ausgeglichen wird. Die Gleichverteilung führt dazu, dass die Magnetisierung in  $z$ -Richtung aufgehoben wird. Stattdessen wird der Gesamtvektor in die  $x,y$ -Ebene ausgelenkt, was in Bezug zum Grundzustand einer  $90^\circ$ -Änderung entspricht.

Ein  $180^\circ$ -Puls ( $\pi$ -Puls) bewirkt, dass sich mehr Kerne im energiereicheren  $\beta$ -Zustand als im energetisch günstigeren  $\alpha$ -Zustand befinden. Dieser Fall entspricht einer Umkehrung des Grundzustands. Dabei steht der makroskopische Gesamtvektor antiparallel zum externen Magnetfeld  $B_0$ .

Nach dem Einstrahlen eines RF-Pulses hat das System das Bestreben, wieder in den thermischen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Als NMR-Signal wird die Quermagnetisierung  $M_{xy}$  in der  $x,y$ -Ebene detektiert. Durch Relaxationsprozesse fällt  $M_{xy}$  oszillierend ab. Dieser zeitliche Verlauf (Abb. B5.10) wird *free induction decay* (FID) genannt.

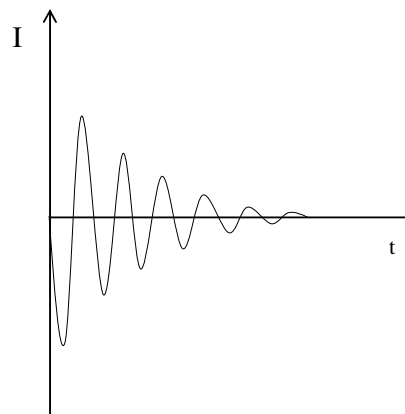


Abb. B5.10: FID - Auftragung der Signalintensität gegen die Zeit

Die Relaxation kann in zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse unterteilt werden: die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  (longitudinale Relaxation) und die Spin-Spin-Relaxationszeit  $T_2$  (transversale Relaxation).

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit steht für die Zeit, die ein System benötigt, bis sich zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zustand wieder ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat und der makroskopische Gesamtvektor aus der x,y-Ebene zurück in den Grundzustand (z-Achse) gewandert ist.

$$M_z = M_0 \left( 1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right) \quad (\text{B5.29})$$

Dieser Prozess geht einher mit einer Energieabgabe. Das Spin-System tritt mit fluktuierenden Dipolen der Umgebung (Gitter) in Wechselwirkung, wobei Energie in Form von Wärme freigesetzt wird.

Die Spin-Spin-Relaxation (Abb. B5.11) ist ein entropischer Effekt. Zwischen den Spins findet ein Energieaustausch statt, der dazu führt, dass die magnetische Umgebung der einzelnen Kerne nicht mehr identisch ist.

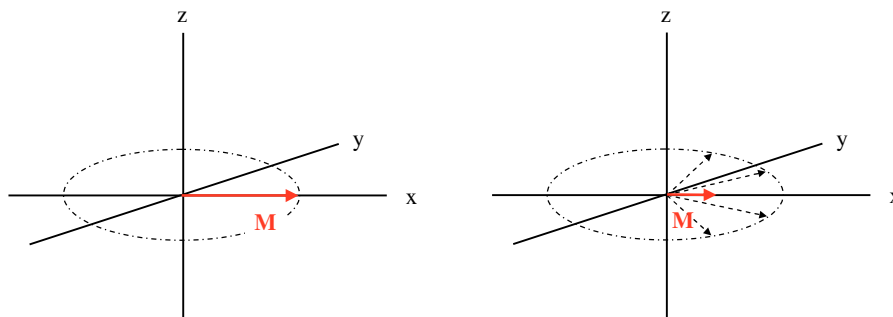


Abb. B5.11: Effekt der  $T_2$ -Relaxation auf die makroskopische Magnetisierung  $M$  in der x,y-Ebene nach einem RF-Impuls unter Vernachlässigung der  $T_1$ -Relaxation

Die Spins verlieren ihre Phasenkohärenz und weisen nach  $T_2$  in der x,y-Ebene keine Vorzugsrichtung mehr auf.

$$M_{xy} \propto \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \quad (\text{B5.30})$$



Der FID beschreibt eine Überlagerung aller magnetisch nicht äquivalenten Kerne. Um dieses Messsignal auswerten zu können, werden die Daten mittels *Fourier-Transformation* aus der Zeit-Domäne  $f(t)$  in die Frequenz-Domäne  $f(\omega)$  überführt.

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \exp(i \cdot \omega \cdot t) dt \quad (\text{B5.31})$$

Im NMR-Spektrum werden die Signale der einzelnen Kerne dann gemäß ihrer Anregungsfrequenzen aufgetragen.

### 5.2.2. Magnetfeldgradienten in der NMR-Spektroskopie

Ein PFG-NMR-Experiment<sup>[100,101]</sup> basiert auf einer Spin-Echo-(SE) bzw. einer Stimulierten-Echo-(STE)-Pulssequenz, bei der das statische Magnetfeld  $B_0$  kurzzeitig von einem inhomogenen ortsabhängigen Magnetfeld ( $G_z$ ) überlagert wird.

Um die Diffusionskoeffizienten bestimmen zu können, wird die räumliche Position der Kerne mittels Feldgradientpulsen markiert: Da die Kernspins, die dem selben Molekül angehören, die gleichen Diffusionseigenschaften besitzen, können bei dieser speziellen NMR-Technik der geringe Einfluss der Abschirmungskonstante und der Effekt der chemischen Verschiebung vernachlässigt werden. Unter dieser Voraussetzung kann die *Larmor-Frequenz* in einem statischen Magnetfeld über das gesamte Probenvolumen als konstant betrachtet werden. Wird aber zusätzlich ein Magnetfeldgradient  $G_z = dB_z/dz$  parallel zu  $B_0$  angelegt, zeigt die *Larmor-Frequenz* eine lineare Ortsabhängigkeit:

$$\nu_z = \nu_L + \gamma \cdot G_z \quad (\text{B5.32})$$

Dieser Effekt wird ausgenutzt, um die Positionsänderung NMR-aktiver Kerne zu verfolgen.

Um das Grundprinzip der Diffusionsmessung zu verdeutlichen, wird die zeitliche Pulsfolge eines PFG-SE-Experiments dargestellt (Abb. B5.12) und deren Auswirkung auf die Magnetisierung der Probe erläutert.

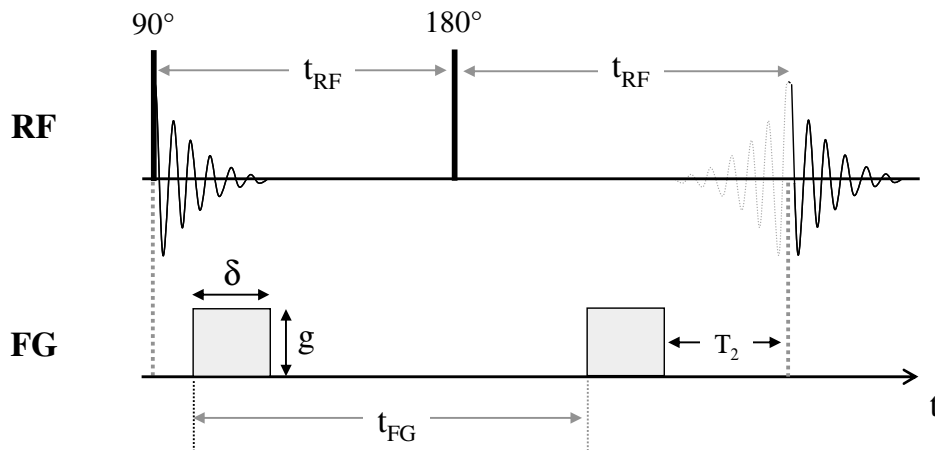


Abb. B5.12: Zeitliche Abfolge der Radiofrequenz(RF)- und Feldgradientenpulse(FG) des PFG-SE Experiments

Zunächst wird ein homogenes statisches Magnetfeld  $B_0(z)$  an die Probe angelegt, durch das sich eine Gleichgewichtsmagnetisierung in Feldrichtung  $z$  einstellt. Mit Hilfe eines RF-Pulses werden die Spins neu orientiert und der Gesamtvektor um  $90^\circ$  verschoben. Durch die  $T_2$ -Relaxation fächern die Spins in der  $x,y$ -Ebene auf (Dephasierung) und das Messsignal klingt mit der Zeit ab.

Wie sich der konstante Feldgradientenpuls auf die Quermagnetisierung auswirkt, wird schematisch in Abbildung B5.13 veranschaulicht.

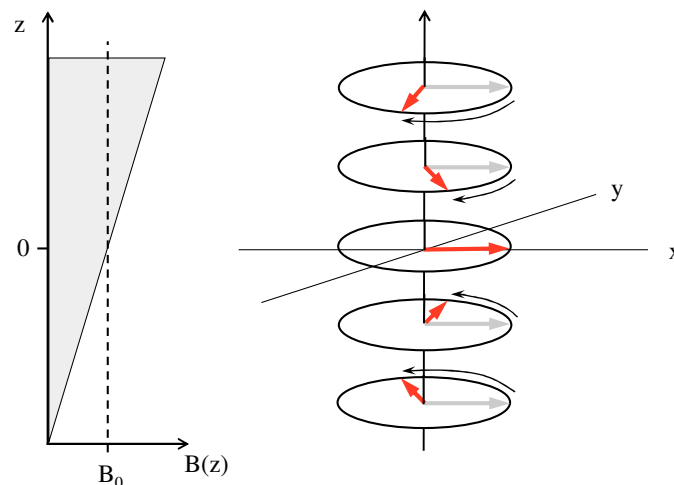


Abb. B5.13: Dephasierungseffekt auf die makroskopische Magnetisierung an verschiedenen Positionen im ortsabhängigen Magnetfeld  $B(z)$ : Der graue Pfeil symbolisiert die ursprüngliche Ausrichtung des Vektors in Abwesenheit von  $B(z)$ .<sup>[101]</sup>

An der Position  $z = 0$  ist der lokale Gesamtvektor  $M_0$  unverändert und entspricht der transversalen Magnetisierung einer Probe im statischen Magnetfeld  $B_0$ . Aus der Überlagerung von  $B_0$  und  $B_z$  entsteht ein effektives Magnetfeld  $B(z)$ , in dem die lokalen Gesamtvektoren je nach Position zur  $z$ -Achse dem rotierenden Koordinatensystem voraus- oder nachhinken. Diese ortsabhängige Phasenverschiebung führt dazu, dass der Verlust der Phasenkohärenz an den verschiedenen Positionen einer Probe unterschiedlich schnell erfolgt. Wie ausgeprägt dieser Effekt ist, hängt von der Dauer  $\delta$  und Stärke  $g$  des Gradienten ab.

Nach einer Zeitspanne  $t_{RF}$  wird ein  $180^\circ$ -Puls erzeugt, der eine Phaseninversion und eine Refokussierung der Kernspins bewirkt. Bei dieser Rephasierung entsteht während eines zweiten  $t_{RF}$ -Intervalls ein messbares NMR-Signal, das als Spin-Echo bezeichnet wird.

Die Zeitskala für die Diffusionsmessung wird von dem zeitlichen Abstand zwischen den beiden Feldgradientenpulsen vorgegeben. Mit dem ersten FG-Puls (*field gradient*) wird die Anfangsposition des Kernspins markiert. Während des Zeitraums  $t_{FG}$  kann das entsprechende Atom frei durch die Probe diffundieren, bis der zweite FG-Puls erfolgt. Der zweite Puls ist in Stärke, Dauer und Richtung identisch zum ersten, doch die Invertierung durch den  $180^\circ$ -Puls bewirkt, dass die Phasenverschiebung, die der Kernspin eines ortsfesten Atoms während des ersten FG-Pulses erfährt, durch den zweiten FG-Puls aufgehoben wird. Im Fall eines Kernspins, dessen zugehöriges Atom sich während der Diffusionszeit  $t_{FG}$  bezüglich der  $z$ -Achse bewegt hat, unterscheiden sich die lokalen Magnetfelder der Anfangs- und der Endposition. Da die ursprüngliche Quermagnetisierung nicht wieder komplett hergestellt werden kann, resultiert Ortsänderung des Kernspins in einer Abschwächung des Messsignals. Der Selbstdiffusionskoeffizient kann aus dem Verhältnis der Signalintensitäten in An- und Abwesenheit des Gradienten (d.h.  $I$  und  $I_0$ ) berechnet<sup>[100]</sup> werden.

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(\frac{-2t_{RF}}{T_2} - D \cdot \gamma^2 \delta^2 g^2 \left(t_{FG} - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (B5.33)$$

Durch Variation des Gradienten oder der Diffusionszeit kann die Dämpfung des NMR-Signals in Abhängigkeit des variierten Parameters bestimmt werden. Dem zeitlichen Abklingen des Messsignals kann eine exponentielle Ausgleichsfunktion angepasst werden, um den Diffusionskoeffizienten  $D$  zu ermitteln.

In der Praxis wird meist die Diffusionszeit konstant gehalten, da das Messsignal mit steigender Diffusionszeit zunehmend durch den Einfluss von Relaxationsprozessen verfälscht wird. Die PFG-SE-Methode ist generell für langsame Moleküle ungeeignet, da die

Diffusionszeit nicht unbegrenzt ausgedehnt werden kann. Verläuft die transversale Relaxation zu schnell, kann dies zum Verlust der detektierbaren Magnetisierung führen.

Aufbauend auf dem PFG-SE-Experiment entwickelten Stejskal und Tanner<sup>[102,103]</sup> für viskosere Proben und kolloidale Systeme die PFG-STE-Technik, mit deren Hilfe die Diffusionszeit unabhängig von  $T_2$  verlängert werden kann. Im Vergleich zur PFG-SE-Pulsfolge (Abb. B5.12) wird der  $180^\circ$ -Puls in dieser STE-Sequenz (Abb. B5.14) durch zwei  $90^\circ$ -Pulse ersetzt, die zeitlich durch das Intervall  $T_M$  getrennt sind.

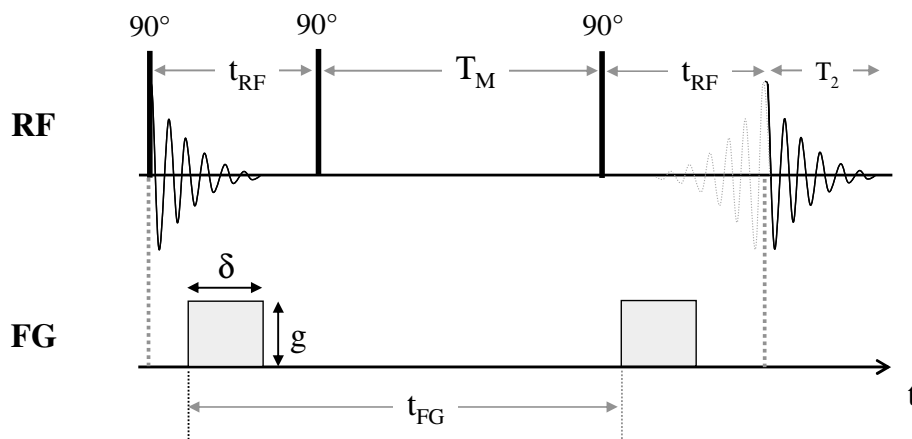


Abb. B5.14: Pulssequenz des PFG-STE Experiments

Durch den ersten RF-Puls wird die makroskopische Magnetisierung um  $90^\circ$  verschoben und in die  $x,y$ -Ebene gedreht. Anschließend wird der zweite  $90^\circ$  Puls entlang der  $x$ -Achse eingestrahlt, so dass der Gesamtvektor in die  $y,z$ -Ebene gelenkt wird. Wenn  $T_1 \ll T_2$  ist, dann relaxiert die Magnetisierung in  $z$ -Richtung, die nur von der  $T_1$ -Relaxation abhängig ist, langsamer. Auf diese Weise kann die transversale Kohärenz in longitudinaler Richtung gespeichert werden. Im Gegensatz dazu zerfällt die  $y$ -Komponente der ursprünglichen Quermagnetisierung während  $T_M$  aufgrund der schnellen  $T_2$ -Relaxation. Durch den dritten  $90^\circ$ -Puls werden die  $z$ -Vektoren in  $x$ -Richtung ausgerichtet und die Kernspins refokussieren nach der Zeit  $t_{RF}$ . Daraus resultiert ein gedämpftes NMR-Signal, das als stimulierte Echo-Signal bezeichnet und mathematisch<sup>[103]</sup> wie folgt beschrieben wird:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \exp \left( \underbrace{\frac{-2t_{RF}}{T_2} - \frac{T_M}{T_1}}_{\text{Relaxationsprozesse}} - \underbrace{D \cdot \gamma^2 \delta^2 g^2 \left( t_{FG} - \frac{\delta}{3} \right)}_{\text{Diffusionsprozesse}} \right) \quad (\text{B5.34})$$

Durch die Modifikation der Pulsfolge kann die Diffusionszeit ausgeweitet werden, ohne das Messsignal dabei durch  $T_2$ -Relaxationseffekte zu beeinträchtigen. Die zusätzliche Zeit  $T_M$  ist damit einzig mit der langsamen  $T_1$ -Relaxation verknüpft.

In der PFG-NMR gibt es noch viele weitere Modifikationen der hier umrissenen Pulstechniken. In der vorliegenden Arbeit werden aber nur Ergebnisse aus den oben beschriebenen STE-Experimenten vorgestellt, daher werden Interessierte für zusätzliche Informationen an weiterführende Übersichtsartikel<sup>[100,101,104]</sup> verwiesen.

### 5.3. Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung (DLS, auch Photonenkorrelationsspektroskopie genannt) ist eine Standardmessmethode<sup>[65]</sup> zur Charakterisierung disperser Systeme. In dieser Technik wird die *Brownsche Molekularbewegung* untersucht und daraus auf die Größe der diffundierenden Teilchen geschlossen. Die *Brown-Bewegung* resultiert aus Stößen zwischen Teilchen und benachbarten Lösungsmittelmolekülen. Bei diesen Zusammenstößen werden kleine Teilchen stärker beschleunigt als größere, folglich ist die Teilchengeschwindigkeit umgekehrt proportional zur Teilchengröße.

Um die Teilchenbewegung zu quantifizieren, wird die Probe mit einem Laser bestrahlt. Das Laserlicht trifft dabei auf eine Vielzahl von Teilchen, die jeweils als Streuzentrum wirken und sekundäre Lichtwellen aussenden. Die Frequenz der Sekundärwelle  $\nu$  ist aufgrund des *Doppler-Effekts* zur Frequenz des Laserstrahls  $\nu_0$  verschoben und enthält dadurch die Information, wie schnell sich das streuende Teilchen in Bezug auf den Betrachter bewegt:

$$\nu = \frac{\nu_0}{1 - \frac{v}{c_0}} \tag{B5.35}$$

Hier ist  $\nu$  die beobachtete Teilchengeschwindigkeit und  $c_0$  die Lichtgeschwindigkeit.

Die gestreuten Lichtstrahlen überlagern sich und resultieren in einem Messsignal, das sich als eine Summe von *Lorentz-Funktionen* beschreiben lässt und optisches *Doppler-Shift-Spektrum*  $S(\nu)$  genannt wird. Dieses Spektrum kann prinzipiell mittels eines Interferometers analysiert werden; da aber die Teilchengeschwindigkeit sehr klein gegenüber der Lichtgeschwindigkeit ist, liegt die Frequenzverschiebung  $\Delta\nu$  nur im Bereich von 10 Hz bis 1000 Hz. Diese Änderung ist im Vergleich zur Frequenz des eingestrahnten Laserlichts (ca.  $5 \cdot 10^{14}$  Hz) zu gering, um messtechnisch eine gute Auflösung erzielen zu können. Experimentell wird daher nicht das Frequenzspektrum ausgewertet, sondern die mathematisch

gleichwertige Autokorrelationsfunktion  $g(t)$  bestimmt. Die beiden Auftragungen  $S(v)$  und  $g(t)$  können durch *Fourier-Transformation* ineinander überführt werden. Nach dem *Wiener-Khinchine-Theorem*<sup>[105]</sup> gilt:

$$S(v) = \int_0^{\infty} g(t) \cdot \exp(-i\omega t) dt \quad (\text{B5.36})$$

Für die Auswertung mittels Autokorrelationsfunktion<sup>[106,107]</sup> wird die zeitliche Schwankung der Streuintensität gemessen. Durch die Bewegung der Teilchen ändern sich ständig die Interferenzbedingungen der Sekundärwellen. Um die Korrelation zwischen zwei Messpunkten zu bestimmen, wird der Messwert  $X(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  mit dem Messsignal zum Zeitpunkt  $(t + \tau)$  verglichen und das Produkt  $X(t) \cdot X(t + \tau)$  über einen größeren Zeitraum gemittelt. Aus dem Mittelwert des Produkts ergibt sich die Korrelationsfunktion:

$$g(\tau) = \langle X(t) \cdot X(t + \tau) \rangle = \lim_{t_{\max} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} X(t) \cdot X(t + \tau) dt \quad (\text{B5.37})$$

Eine starke Korrelation liegt häufig bei Messpunkten mit geringem zeitlichen Abstand vor: Die Messwerte weisen dann gleiche Vorzeichen auf und ihr Produkt ist positiv. Bei größerer Korrelationszeit  $\tau$  wird die Abhängigkeit der Messwerte geringer. Wenn mit gleicher Wahrscheinlichkeit positive und negative Werte für das Produkt auftreten, geht die Autokorrelationsfunktion gegen Null. Das Interferenzmuster einer Probe mit großen Partikeln ändert sich langsam, so dass auch die Korrelation über längere Zeit besteht. Kleine Partikel bewegen sich hingegen schneller, daher verliert sich auch innerhalb kürzerer Zeit die Korrelation der Messwerte.

Im Fall monodisperser Teilchen kann die Autokorrelationsfunktion durch eine einfache Exponentialfunktion beschreiben werden.

$$g(\tau) = \exp(-2Dq^2\tau) \quad (\text{B5.38})$$

Aus dem Verlauf dieser Autokorrelationsfunktion kann unter Berücksichtigung des Streuvektors  $q$  der translatorische Diffusionskoeffizient  $D$  bestimmt werden

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{B5.39})$$

Hier ist  $n$  der Brechungsindex der untersuchten Probe,  $\lambda_0$  die Wellenlänge des Laserstrahls und  $\theta$  der Streuwinkel zwischen Laser und Detektor. Mit Hilfe der *Stokes-Einstein Beziehung* kann der hydrodynamische Radius  $R_h$  der Teilchen berechnet werden.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot D} \quad (\text{B5.40})$$

wobei  $\eta$  für die Viskosität des Lösungsmittels steht.

Für polydisperse Proben ist die Interpretation der Autokorrelationsfunktion schwieriger. Die Teilchen einer solchen Dispersion besitzen ihrer Größe entsprechende Diffusionskoeffizienten. Bei der Berechnung werden dies berücksichtigt, indem die Korrelationsfunktion durch eine Summe von Exponentialfunktionen mit unterschiedlichen Relaxationsraten  $\Gamma_i = D_i q^2$  gemäß einer Verteilungsfunktion  $G(\Gamma)$  beschrieben<sup>[105]</sup> wird.

$$g(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (\text{B5.41})$$

Zur Auswertung der experimentell erhaltenen Korrelationsfunktion wurden verschiedene Lösungen entwickelt. Eine ausführliche Diskussion der gebräuchlichsten Methoden ist in folgenden Literaturstellen zu finden: Kumulant-Verfahren<sup>[108]</sup> bzw. Inverse *Laplace-Transformation*<sup>[109]</sup>.

Bei elektrophoretischen Lichtstreuexperimenten (ELS) wird mit Hilfe des *Doppler-Effekts* die Wanderungsgeschwindigkeit geladener Teilchen im elektrischen Feld  $\vec{E}$  untersucht und daraus das Zetapotential  $\zeta$  berechnet.

Analog zur DLS ist die *Doppler-Verschiebung* bei diesen Experimenten ( $\Delta\omega \approx 10$  Hz, mit  $\omega$  als Kreisfrequenz) sehr gering im Vergleich zur Frequenz des eingestrahlt Laserlichts ( $\omega_0 = 5 \cdot 10^{14}$  Hz)<sup>[105]</sup>. Da die übliche Detektionszeit eines Photomultipliers ca.  $0,1 \mu\text{s}$  (gleichbedeutend mit  $10^7$  Hz) beträgt, ist die Streulichtfrequenz zu hoch, um die *Doppler-Verschiebung* direkt messen zu können<sup>[65]</sup>. Stattdessen wird das *Doppler-verschobene* Licht mit Hilfe des Interferenzprinzips indirekt analysiert: Bei der *Heterodyning-Methode*<sup>[110]</sup> wird das Streulicht mit dem unveränderten Laserstrahl überlagert, so dass aus den Interferenzen ein gepulstes Signal mit deutlich niedrigerer Frequenz resultiert (Abb. B5.15), das für Standardphotodioden detektierbar ist.

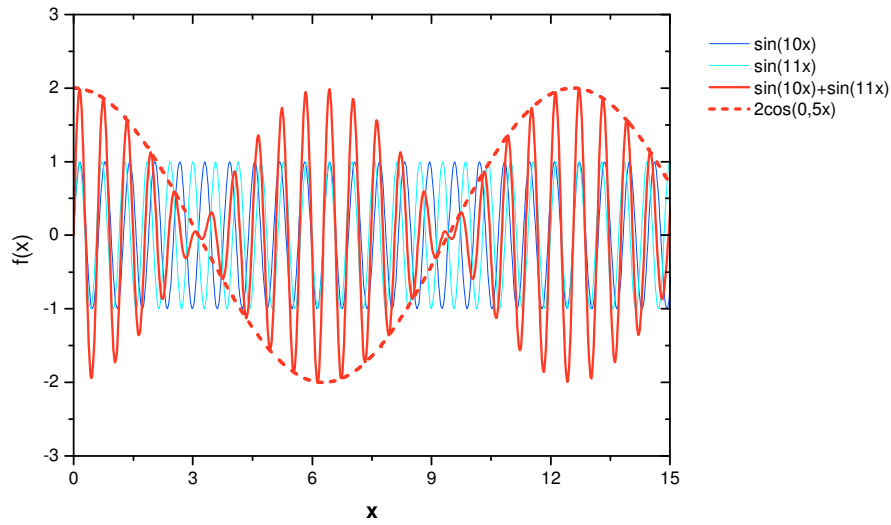


Abb. B5.15: Beispiel für die Überlagerung von zweier Laserstrahlen (blau) und das daraus resultierende Interferenzmuster (rot), auch Schwebung genannt.

Mathematisch kann das Interferenzmuster als Summe von zwei Sinusfunktionen beschrieben werden. Um diese Schwebung zu detektieren, wird das gepulste Interferenzsignal mit einem modulierten Referenzsignal überlagert. Das Referenzsignal resultiert aus dem anfänglichen Laserstrahl, dessen Frequenz mit Hilfe eines oszillierenden Spiegels moduliert wird. Die Lichtintensität  $I(t)$ , die schließlich den Detektor erreicht, ist proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes<sup>[107]</sup>, daher gilt:

$$I(t) \propto \left( S_0 \sin((\omega_0 + \Delta\omega) \cdot t) + A_0 \sin((\omega_0 + \omega_M) \cdot t) \right)^2 \quad (\text{B5.42})$$

dabei steht  $S_0$  für die Amplitude des Streulichts,  $\omega_0$  für die Frequenz des einfallenden Laserlichts und  $\Delta\omega$  für die Frequenzverschiebung;  $A_0$  ist die Amplitude und  $\omega_M$  die Modulationsfrequenz des Referenzstrahls (z. B.  $\omega_M = 300$  Hz).

Nach Umformung ergibt sich unter Verwendung des Additionstheorems  $2 \sin(A) \sin(B) = \cos(A - B) - \cos(A + B)$  folgender Ausdruck für die Intensität:

$$I(t) \propto S_0^2 \sin^2((\omega_0 + \Delta\omega) \cdot t) + A_0^2 \sin^2((\omega_0 + \omega_M) \cdot t) + S_0 A_0 \left( \cos((\Delta\omega - \omega_M) \cdot t) - \cos((2\omega_0 + \Delta\omega + \omega_M) \cdot t) \right) \quad (\text{B5.43})$$

Die hochfrequenten Terme können nur als zeitliches Mittel detektiert werden (vgl. DLS), deshalb kann die Gleichung B5.41 in guter Näherung wie folgt vereinfacht<sup>[107]</sup> werden:



$$I(t) \propto \frac{1}{2} S_0^2 + \frac{1}{2} A_0^2 + S_0 A_0 \left( \cos((\Delta\omega - \omega_M) \cdot t) \right) \quad (\text{B5.44})$$

Aus dem niederfrequenten Term kann die *Doppler-Verschiebung*<sup>[107]</sup> berechnet werden, die mit der elektrophoretischen Mobilität  $\mu_E$  der Teilchen verknüpft ist:

$$\Delta\omega = \pm \frac{4\pi \cdot n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \mu_E |\vec{E}| \cos(\phi) \quad (\text{B5.45})$$

Hier ist  $n$  der Brechungsindex der Probe und  $\lambda_0$  die Wellenlänge des einfallenden Laserstrahls. Da die Frequenzverschiebung winkelabhängig ist, wird das elektrische Feld als Vektor  $\vec{E}$  angegeben und der Winkel  $\phi$  zwischen Geschwindigkeits- ( $\vec{v}$ ) und Streuvektor einbezogen.

Eine Frequenzverschiebung  $\Delta\omega < 0$  steht für eine Dispersion, deren Teilchen eine negative elektrophoretische Mobilität besitzen. Unter Berücksichtigung der Permittivität  $\epsilon_r$  und der Viskosität  $\eta$  der Probe kann auf das Zetapotential  $\zeta$  geschlossen werden:

$$\mu_E = \frac{\vec{v}}{E} = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (\text{B5.46})$$

Bei elektrophoretischen Experimenten zeigen Teilchen in Dispersionsmedien mit hoher Viskosität oder niedriger Dielektrizitätskonstante (unpolaren Lösungsmitteln) oftmals eine sehr geringe Beweglichkeit ( $\Delta\omega \ll 1\text{Hz}$ ). Dies stellt eine Herausforderung für die traditionelle Messtechnik dar. Die Datenauswertung mit Hilfe der *Fourier-Transformation* ist auf eine Auflösung von ca. 1 Hz beschränkt, da hierfür die Auswertung eine komplette Periode des Messsignals aufgenommen werden muss. Um die Frequenzverschiebung zu erhöhen, kann das beschleunigende elektrische Feld verstärkt werden. Dies kann jedoch bei einer Probe mit hoher Leitfähigkeit dazu führen, dass die Teilchenbewegung durch *Joulesche Erwärmung* der Probe gestört wird.

Mit Hilfe dieser PALS-Technik (*Phase Analysis Light Scattering*)<sup>[111]</sup> kann die Auflösung deutlich verbessert werden. Theoretisch kann eine Frequenzänderung von 0,001 Hz detektiert werden, die Auswertung realer Messergebnisse ist aber in der Regel durch Hintergrundrauschen und andere Artefakte begrenzt. In der PALS-Technik wird die Phasenverschiebung zwischen Streulicht und moduliertem Referenzstrahl untersucht. Da die

---

Phase ein Produkt aus Frequenz und Zeit ist, ist die Änderung der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  äquivalent zur Frequenzverschiebung.

$$\Delta\varphi = \Delta\omega \cdot t \quad (\text{B5.47})$$

Der Vorteil der Technik ist, dass jeder einzelne Messpunkt die Phaseninformation enthält. Im Gegensatz zur *Fourier-Transformation* muss für den gleichen Informationsgehalt nur ein Bruchteil einer Schwingung gemessen werden. Die schnelle Signalverarbeitung verkürzt die Messzeit und ermöglicht dadurch eine höhere Auflösung.

Um eine höhere Messgenauigkeit zu gewährleisten, wird die PALS-Methode in Geräten der Firma MALVERN mit einer weiteren Technologie, der M3-Technik (*Mixed Mode Measurement*)<sup>[112]</sup>, kombiniert. Das Anlegen eines elektrischen Feldes bewirkt unter Verwendung einer Kapillarküvette zwei elektrokinetische Effekte: Elektrophorese und Elektroosmose. Elektroosmose tritt auf, da sich an den Kapillarwänden eine elektrochemische Doppelschicht ausbildet, die – um den Gegensatz zu den mobilen Teilchen hervorzuheben – als stationäre Schicht bezeichnet wird. Diese stationäre Schicht wirkt sich auf das Strömungsprofil innerhalb der Küvette aus und kann dadurch die Ergebnisse der elektrophoretischen Messung verfälschen. Um den Beitrag der Elektroosmose zu bestimmen, werden die unterschiedlichen Zeitkonstanten der beiden Effekte ausgenutzt. Polarisations- und Relaxationsprozesse an Nanopartikeln erfolgen auf Zeitskalen von  $10^{-8}$  s bis  $10^{-5}$  s. Ein stationäres Elektroosmoseprofil stellt sich hingegen erst innerhalb von  $10^{-1}$  s bis 1 s ein und reagiert damit deutlich träger auf Richtungswechsel als elektrophoretische Prozesse<sup>[113]</sup>. In der M3-Methode werden daher abwechselnd Wechselspannungen mit hoher und niedriger Frequenz angelegt. Bei der Messung unter schnell wechselnder Spannung wird die Osmose unterdrückt und die Elektrophorese kann exakt bestimmt werden. Da das zeitliche Messfenster bei diesem Experiment jedoch sehr klein ist, kann keine Verteilung sondern nur eine gemittelte *Doppler-Verschiebung* gemessen werden. Aus diesem Grund wird zusätzlich eine Messung bei einem langsam wechselnden Feld durchgeführt, bei dem die Messzeit ausreicht, um die Verschiebungsverteilung zu analysieren. In diesem zweiten Experiment ist die Überlagerung der beiden elektrokinetischen Effekte unproblematisch: Da der exakte Mittelwert bereits aus der ersten Messung bekannt ist, kann der osmotische Beitrag bestimmt und vom Messergebnis abgezogen werden kann.

## 5.4. Scherviskosimetrie<sup>[114]</sup>

Bei rheologischen Experimenten wird ein Material einer mechanischen Belastung ausgesetzt, um dessen Fließ- bzw. Deformationsverhalten zu untersuchen. Das Verhalten kann durch drei Eigenschaften beschrieben werden: Viskosität, Elastizität und Plastizität. Diese physikalischen Größen können anhand eines Platte-Platte-Modells durch einfache Gesetzmäßigkeiten beschrieben werden. Wird ein Material zwischen zwei Platten geschert, wirkt senkrecht zur Flächennormalen eine Kraft, die Schubspannung  $\tau$  genannt wird. Besteht zwischen der Schubspannung und der mechanischen Eigenschaft ein linearer Zusammenhang, wird das Verhalten des Materials als ideal bezeichnet.

Die Viskosität  $\eta$  ist ein Maß für die Reibung, die unter Scherbelastung in einer Flüssigkeit auftritt. Eine ideale Flüssigkeit verhält sich nach dem *Newtonschen Gesetz*:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (\text{B5.48})$$

hier ist  $\dot{\gamma}$  die Schergeschwindigkeit. *Newtonsche Flüssigkeiten* können mechanisch mit einem Stoßdämpfer gleichgesetzt werden: Bei konstanter Krafteinwirkung sind Reibung und Kolbengeschwindigkeit proportional zueinander. Sobald diese Kraft entfällt, bleibt der Kolben stehen. Die Deformation der Flüssigkeit bleibt erhalten und ist somit irreversibel.

Ein elastisches Material erfährt unter Scherbelastung eine mechanische Verformung, die sich bei Entlastung reversibel zurückbildet. Analog zu einer Feder kehrt ein ideal elastischer Körper nach der Belastung wieder in seinen Ausgangszustand zurück. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des *Hookeschen Gesetzes* beschrieben werden.

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (\text{B5.49})$$

dabei steht  $\gamma$  für die Scherdeformation und der Proportionalitätsfaktor  $G$  für den Schubmodul. Eine plastische Deformation zeigt ein Material, das eine Fließgrenze besitzt, die den Übergang zwischen reversibel elastischer und irreversibler Deformation beschreibt. Der irreversible Fließprozess kann sowohl idealen als auch nicht-idealen Charakter aufweisen. Der Idealfall, wenn die Viskosität  $\eta$  bei zunehmender Schubspannung gleich bleibt, folgt dem *Binghamschen Gesetz*:

$$\tau = \tau_F + \eta \dot{\gamma} \quad (\text{B5.50})$$

hierbei ist  $\tau_F$  die Schubspannung an der Fließgrenze.

Darüber hinaus können Materialien auch nicht-ideale Eigenschaften besitzen. Ein Beispiel hierfür ist eine Dispersion, deren Viskosität sich mit steigender Scherrate ändert. In diesem

---

Fall ist die Bedingung für ideales Verhalten, nämlich die Proportionalität von Schubspannung und Scherrate (s. B5.48), nicht mehr gegeben:

$$\tau \propto (\dot{\gamma})^n \quad (\text{B5.51})$$

Scherverdünnendes Verhalten ( $n < 1$ ) wird als Strukturviskosität oder Pseudoplastizität bezeichnet und tritt auf, wenn sich während des Scherexperiments die Partikelanordnung so ändert, dass ihr effektiver Querschnitt (d. ihr Strömungswiderstand) geringer wird. Der gegenteilige Effekt, nämlich scherverdickendes Verhalten ( $n > 1$ ), nennt sich Dilatanz.

Des Weiteren gibt es zwei nicht-lineare Effekte, die zeitabhängige Strukturänderungen beschreiben: Thixotropie und Rheopexie. Beide Phänomene sind reversibel. Als thixotrop wird ein Material bezeichnet, dessen Struktur unter konstanter Scherbelastung zerstört wird, sich aber bei Entlastung vollständig regeneriert. Rheopexie beschreibt ein Material, in dem unter Einwirkung von Scherkräften eine Struktur aufgebaut wird, die wiederum vollständig abgebaut wird, sobald die Krafteinwirkung entfällt.

Zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften gibt es in der Scherviskosimetrie zwei Möglichkeiten: kontinuierliche und oszillierende Experimente.

#### 5.4.1. Kontinuierliche Messungen

An Rotationsviskosimetern wird der Messbereich durch die Vorgabe der Schubspannung bzw. der Scherrate eingestellt. In einem Platte-Platte-System (Abb. B5.16) ist die Schergeschwindigkeit im Spalt nicht konstant, sondern nimmt mit dem Radius  $r$  zu. Die Scherrate am äußeren Rand ist somit am größten und wird als Messgröße definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega \cdot r}{d} \quad (\text{B5.52})$$

wobei  $\omega$  die Kreisfrequenz und  $d$  der Abstand der Platten ist.

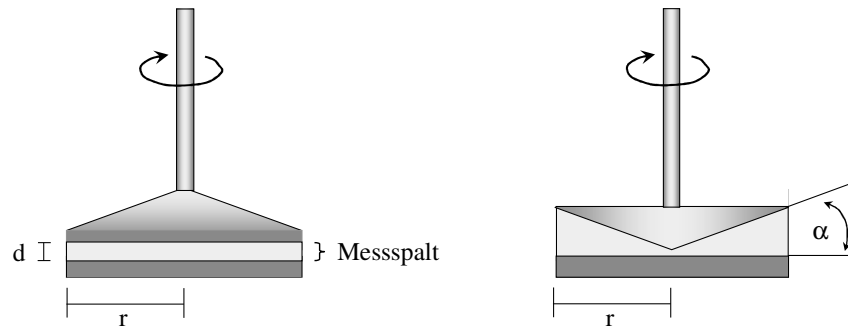


Abb. B5.16: Messanordnung sowohl für kontinuierliche als auch dynamische Scherexperimente: *links*: Platte-Platte-System, *rechts*: Platte-Kegel-System

Diese räumliche Abhängigkeit kann bei einer Kegel-Platte-Anordnung ausgeglichen werden, da in diesem Messsystem zwei gegenläufige Effekte auftreten: Durch die Verwendung eines Kegels steigt sowohl die Umfangsgeschwindigkeit als auch die Spaltweite mit dem Radius. Die Schergeschwindigkeit ist daher im gesamten Zwischenraum konstant und es gilt:

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha} \tag{B5.53}$$

hier wird der Kegelneigungswinkel  $\alpha$  in *rad* eingesetzt. Aus dem Drehmoment  $M$  kann die Schubspannung berechnet werden.

$$\tau = \frac{3 \cdot M}{2\pi \cdot r^3} \tag{B5.54}$$

Um die Fließkurve eines Materials zu bestimmen, wird eine Scherratenrampe vorgegeben (Abb. B5.17, links). Die Messpunkte entstehen, indem bei einer bestimmten Scherrate ein definiertes Zeitintervall gemessen und dieser Vorgang anschließend bei verschiedenen Schergeschwindigkeiten wiederholt wird.

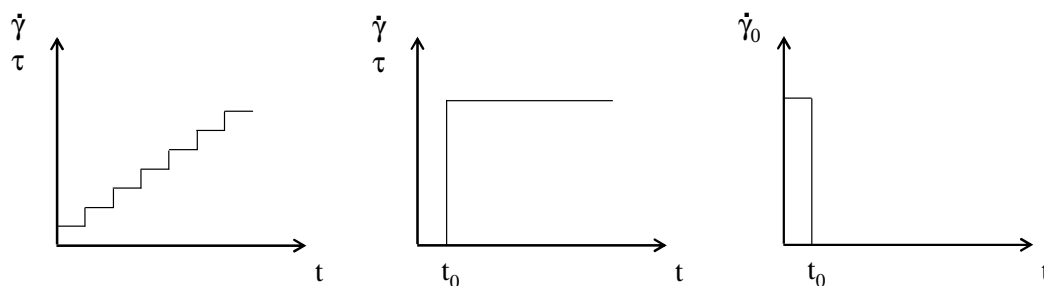


Abb. B5.17: Vorgaben für typische kontinuierliche Scherexperimente: *links*: Fließkurve; *mitte*: Spann- bzw. Kriechversuch; *rechts*: Relaxationsversuch.

---

Zur Untersuchung zeitabhängiger Phänomene wird die Belastung der Probe sprunghaft geändert. Der Thixotropieeffekt wird mit Hilfe des Spannversuchs untersucht. Bei diesem Experiment wird die Scherbelastung abrupt stark erhöht (Abb. B5.17, Mitte) und der Strukturabbau bei konstanter Scherrate beobachtet. Im Anschluss kann in einem zweiten Versuch der Relaxationsprozess untersucht werden, indem die Scherrate schlagartig auf einen sehr niedrigen Wert gesenkt wird (Abb. B5.17, rechts). Wird die Scherrate dabei klein genug gewählt, kann die Restrukturierung des Materials verfolgt werden.

### 5.4.2. Dynamische Scherexperimente

Bei oszillierenden Messungen wird der Drehkörper abwechselnd gegen den und im Uhrzeigersinn aus der Ruheposition ausgelenkt, um ein sinusförmiges Testsignal zu erzeugen. Als Antwort wird ein phasenverschobenes Signal gleicher Frequenz gemessen, wenn sich die Probe in einem stationären Zustand befindet und die Messung im linearen Messbereich durchgeführt wird. Eine zeitabhängige Deformation als Anregung,

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (\text{B5.55})$$

aus der nach der Zeit abgeleitet die Scherrate berechnet werden kann,

$$\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) \quad (\text{B5.56})$$

erzeugt ein sinusförmiges Schubspannungssignal

$$\tau = \tau_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (\text{B5.57})$$

wobei  $\tau_0$  bzw.  $\gamma_0$  für die Signalamplitude,  $\omega$  für die Winkelgeschwindigkeit und  $\delta$  für den Phasenverschiebung  $\delta$  zwischen Verformung und Schubspannung stehen. Äquivalent kann auch die zeitlich veränderliche Schubspannung als Anregungssignal vorgegeben und die erzeugte Deformation untersucht werden.

Das resultierende Antwortsignal kann formal in zwei Komponenten aufgeteilt werden: Ein Anteil der Schubspannung (Gl. 5.61) verläuft in Phase mit der Deformation und der andere in Phase mit der Schergeschwindigkeit:

$$\tau = \underbrace{\tau_0 \cdot \cos(\delta) \cdot \sin(\omega t)}_{\text{in Phase mit } \gamma} + \underbrace{\tau_0 \cdot \sin(\delta) \cdot \cos(\omega t)}_{\text{in Phase mit } \dot{\gamma}} \quad (\text{B5.58})$$

Bei einer Phasenverschiebung  $\delta = 0^\circ$  zeigt die Probe das Verhalten eines rein elastischen Körpers ( $\tau \propto \gamma$ , Gl. 5.54) und bei  $\delta = 90^\circ$  das einer *Newtonschen Flüssigkeit* ( $\tau \propto \dot{\gamma}$ , Gl. 5.53). Sind die Signale um  $0 < \delta < 90^\circ$  verschoben, handelt es sich um ein viskoelastisches Material.

Zur mathematischen Vereinfachung werden die Gleichungen 5.60, 5.61 und 5.62 in der Regel in der komplexen Schreibweise dargestellt.

$$\hat{\gamma} = -i\gamma_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{B5.59})$$

$$\hat{\dot{\gamma}} = \omega\gamma_0 \cdot \exp(i\omega t) \quad (\text{B5.60})$$

$$\hat{\tau} = -i\tau_0 \cdot \exp(i\omega t) \cdot \exp(i\delta) \quad (\text{B5.61})$$

Werden diese Größen in das *Hookesche Gesetz* (Gl. 5.54) eingesetzt, kann der komplexe Schubmodul  $\hat{G}^*$  berechnet werden:

$$\hat{G}(\omega) = \frac{\hat{\tau}(\omega, t)}{\hat{\gamma}(\omega, t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \exp(i\delta) = \underbrace{\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \cos(\delta)}_{G'(\omega)} + i \underbrace{\frac{\tau_0}{\gamma_0} \cdot \sin(\delta)}_{G''(\omega)} \quad (\text{B5.62})$$

Der komplexe Schubmodul  $\hat{G}$  stellt den Widerstand gegen die aufgezwungene Scherdeformation dar. Der Realteil  $G'$  gibt an, wie viel Verformungsenergie im Material gespeichert wird. Dieser Speichermodul entspricht der Triebkraft für die Rückdeformation und repräsentiert den elastischen Anteil des Materials. Der Imaginärteil  $G''$ , auch Verlustmodul genannt, steht für die verlorene Deformationsenergie, die irreversibel in Scherwärme umgewandelt wurde, und beschreibt das viskose Verhalten der Probe.

Mit Hilfe von Oszillationsexperimenten kann die Viskoelastizität untersucht werden. Viskoelastische Materialien können sich je nach Zeitskala ideal elastisch oder ideal viskos verhalten. Diese mechanische Eigenschaft kann mit physikalischen Modellen (analog zur EIS) beschrieben werden, in denen Stoßdämpfer, repräsentativ für die Viskosität, und Federn, symbolisch für die Elastizität, in Reihen- oder Serienschaltung angeordnet werden.

Es ist dabei zu beachten, dass mit Hilfe dieser Modelle nur das Verhalten von Materialien im linear viskoelastischen Bereich (LVE) diskutiert werden kann. Aus diesem Grund muss an jeder zu untersuchenden Probe zuerst einen Amplitudentest durchgeführt werden, um die zulässige Obergrenze der Scheramplitude zu bestimmen.

Im Amplitudentest (Abb. B5.18) wird die Amplitude des vorgegebenen Testsignals (der Deformation bzw. der Schubspannung) variiert und die Frequenz konstant gehalten. Als

Messergebnis werden Speicher- und Verlustmodul bestimmt und doppellogarithmisch gegen die Amplitude aufgetragen. In dieser Darstellung steht das Plateau für den LVE, in dem Deformationsamplitude und Schubspannungsamplitude proportional zueinander sind.

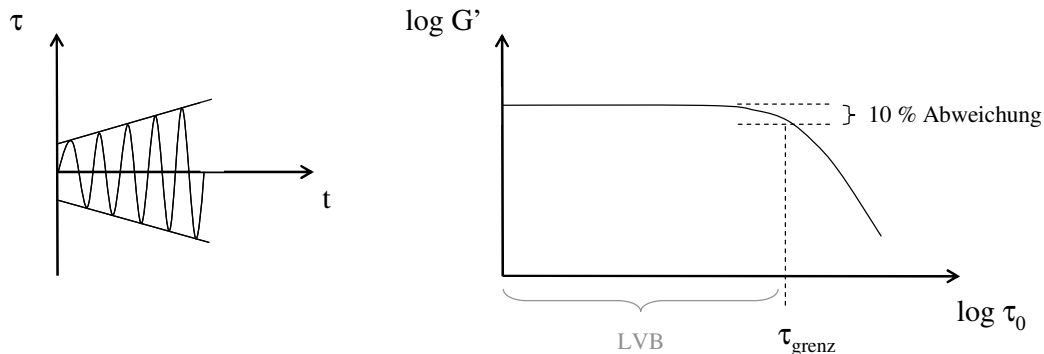


Abb. B5.18: Amplitudentest: *links*: Vorgabe; *rechts*: prinzipieller Verlauf von Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit der Testamplitude für eine Messprobe mit Gelcharakter.

Da die Kurve asymptotisch verläuft und der Übergang in den nichtlinear viskoelastischen Bereich fließend ist, wird als Grenze der Wert definiert, der um 10 % von dem eigentlichen Plateauwert abweicht.

Über das Verhältnis von Speicher- und Verlustmodul zueinander kann zwischen einer viskoelastischen Flüssigkeit oder einem viskoelastischen Festkörper unterschieden bzw. Gelcharakter nachgewiesen werden: Das mechanische Verhalten eines Sols zeichnet sich typischerweise dadurch aus, dass der viskose Anteil des komplexen Schubmoduls dominiert ( $G'' > G'$ ). Im Gegensatz dazu ist im Gelzustand der elastische Beitrag über den gesamten LVE höher als der viskose Beitrag ( $G'' < G'$ ). Am Sol-Gel-Übergang, auch Gelpunkt genannt, weisen beide Module den gleichen Wert auf.

Ein weiterer Test, um den Gelcharakter einer Probe zu untersuchen, ist der Frequenztest (Abb. B5.19). Als Vorgabe wird eine konstante Amplitude aus dem LVE vorgegeben und die Frequenz variiert. Zur Interpretation der Messergebnisse werden Speicher- und Verlustmodul doppellogarithmisch gegen die Anregungsfrequenz aufgetragen. Das zeitabhängige Deformationsverhalten zeigt die Formstabilität eines Materials. Anhand des Kurvenverlaufs können daher Rückschlüsse auf die Netzwerkstruktur gezogen werden.



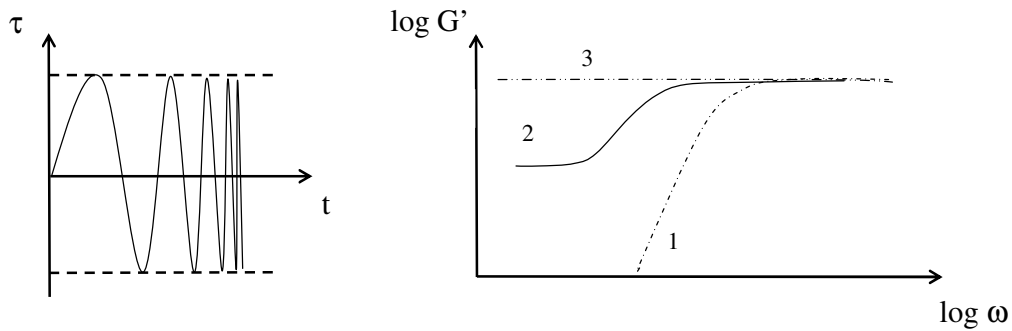


Abb. B5.19: Frequenztest: *links*: Vorgabe; *rechts*: exemplarische Kurvenverläufe von Substanzen mit unterschiedlicher Struktur: (1) Polymer mit unvernetzten Molekülen; (2) schwach vernetztes Polymer oder flexibles Gel; (3) stark vernetztes Polymer oder steifes Gel

Um den Vernetzungsgrad einer Probe zu beurteilen, wird die  $G'$ -Kurve herangezogen. Weitmaschige Netzwerke zeigen eine größere maximale Deformation als eng verästelte Netzwerkstrukturen.

Neben den indirekten Informationen aus der Rheologie kann die Gelstruktur auch optisch charakterisiert werden.

## 5.5. Transmissionselektronenmikroskopie

Mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops (TEM) können Objekte im Nanometerbereich abgebildet werden. Eine Anwendung des TEMs ist daher die Strukturanalyse in Bereichen wie Medizin, Biologie oder Materialwissenschaften.

Der Aufbau eines TEMs (Abb. B5.20) ähnelt prinzipiell dem eines Lichtmikroskops<sup>[115]</sup>. In einem Lichtmikroskop ist die Wellenlänge des Lichts der begrenzende Faktor. Um das Auflösungsvermögen zu erhöhen, wird im TEM daher ein Elektronenstrahl verwendet. Die Elektronen werden in einer Glühkathode erzeugt und auf eine positiv geladene Anode beschleunigt. Die angelegte Beschleunigungsspannung  $U_B$  bestimmt die Wellenlänge des Strahlstroms und kann je nach Probenanforderung variiert werden. Um die resultierende Wellenlänge  $\lambda$  zu berechnen, wird der Energiesatz

$$e \cdot U_B = \frac{m}{2} v^2 \quad (\text{B5.63})$$

nach der Teilchengeschwindigkeit  $v$  umgestellt und in die *De Broglie-Beziehung*

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \quad (\text{B5.64})$$

eingesetzt. Hierbei ist  $e$  die Elementarladung,  $m$  die Elektronenmasse und  $h$  das *Plancksche Wirkungsquantum*.

Da Elektronen durch die *Lorentz-Kraft* abgelenkt werden, können Spulen als elektromagnetische Linsen eingesetzt werden, um den Elektronenstrahl zu fokussieren.

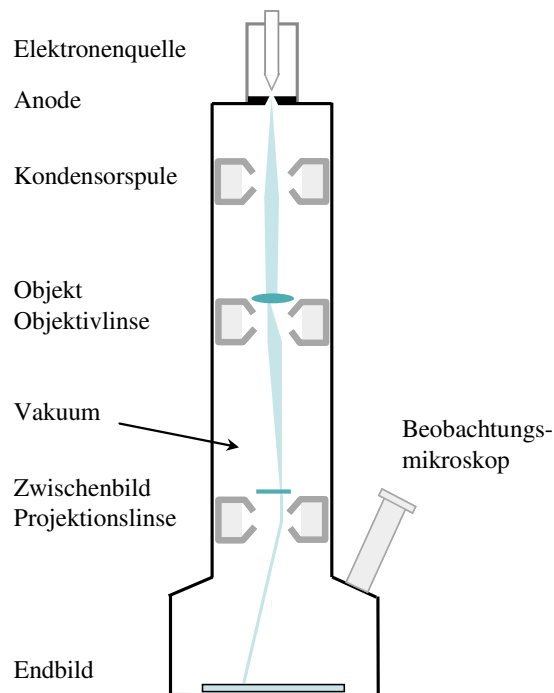


Abb. B5.20: Linsenanordnung im Strahlengang eines Transmissionselektronenmikroskops

Nach Verlassen der Elektronenquelle passiert der Strahl mehrere Kondensorspulen, die als Sammellinsen fungieren und die Elektronen auf das abzubildende Objekt fokussieren. Mit Hilfe des senkrecht gerichteten Elektronenstrahls wird jeder einzelne Probenpunkt erfasst. Je nach Struktur des Objekts wird die Strahlungsintensität dabei durch Streuprozesse punktuell mehr oder minder geschwächt. Das Objektivlinsensystem bewirkt, dass der stärker gestreute Strahlanteil ausgeblendet und der ungestreute Anteil in einer Ebene zu einem reellen Zwischenbild gebündelt wird. Dieses Bild wird durch nachstehende Projektionslinsen weiter vergrößert und als Endbild auf einen Fluoreszenzschirm projiziert. Darüber hinaus sind die meisten Elektronenmikroskope mit einer CCD-Kamera (*charge-coupled device*) ausgestattet, um die Abbildungen auf dem Leuchtschirm aufzeichnen zu können.

Damit die Elektronen nicht fälschlicherweise mit Gasmolekülen interferieren, herrscht im gesamten Strahlengang Hochvakuum. Aus diesem Grund können nur feste,

vakuumbeständige Proben verwendet werden, die unter vermindertem Druck nicht ausgasen. Zusätzlich sind bei der Probenpräparation folgende Voraussetzungen zu berücksichtigen: Nicht leitende Untersuchungsobjekte müssen mit einer dünnen Metallschicht überzogen werden, damit kann durch Erdung der Probe vermieden werden, dass sich die untersuchten Objekte während der Bestrahlung statisch aufladen. Außerdem müssen TEM-Präparate sehr dünn sein (in der Regel  $< 100$  nm), damit sie von den Elektronen durchdrungen werden können.

Bei der Standortwahl für das Mikroskop ist zu beachten, dass die Untersuchungen durch mechanische Erschütterungen, Schallwellen und magnetische Wechselfelder in der näheren Umgebung des Geräts beeinträchtigt werden können.

---

## C. EXPERIMENTALTEIL

Um das Leitfähigkeitsverhalten der neuartigen Elektrolyte zu verstehen, wurde eine Ionische Flüssigkeit mit Nanopartikeln versetzt und die resultierenden Ionogele mit Hilfe verschiedener Analytikmethoden charakterisiert. Im Folgenden wird aufgezählt, welche Ausgangsmaterialien und welche Messinstrumente verwendet wurden. Darüber hinaus wird für jede Untersuchungsmethode geschildert, worauf bei der Probenherstellung zu achten ist und welche Parameter bei den jeweiligen Messungen eingestellt wurden. Auf den physikalischen Hintergrund der hier erwähnten Messmethoden wurde bereits in Kapitel B5 erläutert.

### 1. Ionische Flüssigkeit

Als Dispersionsmittel wurde 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (EMI-TFSI, Abb. C1.1) gewählt. Diese IL wurde bereits häufig in Batterien eingesetzt<sup>[116-129]</sup>. Es handelt sich um eine mäßig hygroskopische IL mit sehr guter ionischer Leitfähigkeit (laut Literatur<sup>[130-132]</sup>: 3-8 mS/cm) und großem elektrochemischem Fenster (4,2 V an Pt)<sup>[133]</sup>.

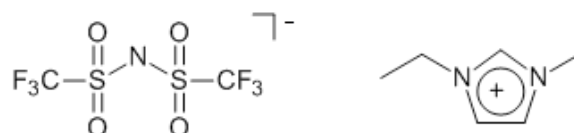


Abb. C1.1: Struktur der verwendeten IL: Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imid, TFSI<sup>-</sup>, (links); 1-Ethyl-3-methylimidazolium, EMI<sup>+</sup>, (rechts).

Im gesättigten Zustand weist EMI-TFSI einen Wassergehalt von 1,4 % auf<sup>[133]</sup>. Um das adsorbierte Wasser entfernt, wurde EMI-TFSI (> 99% rein) der Firma Ionic Liquids Technologies GmbH (IoLiTec) über zwei Tage bei einer Temperatur von 90 °C im Ultrahochvakuum getrocknet, bis sich ein konstanter Druck von ca.  $3,3 \cdot 10^{-7}$  mbar einstellte. Mit Hilfe der *Karl-Fischer-Titration* wurde festgestellt, dass die getrocknete IL weniger als 100 ppm Wasser enthält. Der exakte Wassergehalt ist damit zu gering, um volumetrisch bestimmt zu werden. Bis zur Probenherstellung wurde die IL unter Luftausschluss gelagert.

Die Synthese einer Imidazolium-basierten IL kann generell in zwei Stufen unterteilt werden. Zuerst wird das gewünschte Kation erzeugt, wobei je nach Wahl des Alkylierungsmittels (RX, z.B. mit X = Br, I, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>) bereits im ersten Schritt eine Ionische Flüssigkeit

entstehen kann. Anschließend wird bei Bedarf das Anion ausgetauscht. In Abb. C1.2 wird eine mögliche Syntheseroute für EMI-TFSI vorgestellt.

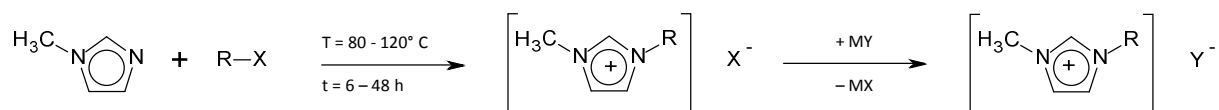


Abb. C1.2: Synthese von 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imid

Ausgehend vom kommerziell erhältlichen 1-Methylimidazol wird im ersten Schritt das Kation  $[\text{EMI}]^+$  über eine Quarternisierungsreaktion (*Menschutkin-Reaktion*) mit einem starken Alkylierungsmittel  $\text{EtX}$  hergestellt. Anschließend wird das durch den Alkylierungsschritt vorgegebene Anion  $[\text{X}]^-$  ausgetauscht, indem dem Reaktionsgemisch eine wässrige Lösung  $\text{Li}[\text{TFSI}]$  zugefügt wird. Bei der Umsetzung mit dem Metallsalz entsteht  $\text{LiX}$  und die gewünschte ionische Flüssigkeit trennt sich als hydrophobe Phase ab. Für die Verwendung der IL als Elektrolyt ist es wichtig, einen chloridfreien Syntheseweg wählen, da Chlorid in einer Batterie zur Oxidation des Stromabnehmers führt und damit die Zelle schädigt.

Die Verunreinigungen laut Herstellerangaben sind in folgender Tabelle C1 zusammengefasst.

Tabelle C1: Angaben zu EMI-TFSI laut Datenblatt der Firma IoLiTec GmbH:

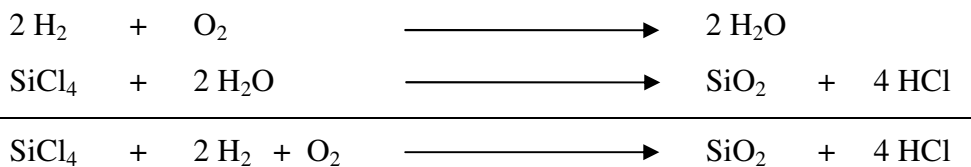
Reinheit (NMR)	> 99 %
Anteil $\text{EMI}^+$ (IC)	99,9 %
Anteil $\text{TFSI}^-$ (IC)	99,9 %
Halogenidgehalt (IC)	< 100 ppm
Wassergehalt (IC)	< 100 ppm

Um die IL als Elektrolyt in einer Lithium-Ionen-Batterie zu verwenden, wird sie mit einem Lithiumsalz versetzt. In dieser Arbeit wurde  $\text{Li-TFSI}$  (3M Deutschland GmbH) als Leitsalz hinzugefügt.

---

## 2. Nanopartikel

In dieser Arbeit wurden sowohl kommerziell erhältliche als auch selbst synthetisierte Nanopartikel verwendet. Die Nanopartikel der Firma Evonik Degussa GmbH wurden alle nach dem sogenannten AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren<sup>[134]</sup> aus dem Jahre 1942 hergestellt. Dabei handelt es sich um einen großtechnischen Gasphasenprozess, in dem Nanopartikel durch Flammenhydrolyse gebildet werden. Bei der Synthese von Siliziumdioxid („*fumed silica*“) wird eine Siliziumtetrachlorid-Lösung in eine Knallgasflamme gesprüht (Abb. C2.1). Bei Temperaturen zwischen 1000 – 1200 °C verdunstet das Lösungsmittel und im übersättigten Dampf entstehen durch homogene Keimbildung die ersten Nanopartikel. Bei dieser Zersetzungsreaktion können sich je nach Wahl der Synthesebedingungen amorphe sphärische Primärpartikel im Größenbereich von 7 – 40 nm bilden.



Diese Primärpartikel werden jedoch nicht direkt als monodisperses Produkt aus der Gasphase abgeschieden. Solange sich die Partikel im Brennraum befinden, wachsen sie weiterhin durch Kondensation und Koagulation. Die Größe der Teilchen ändert sich mit der Verweildauer, woraus eine Partikelgrößenverteilung für das Endprodukt resultiert<sup>[yv]</sup>. Darüber hinaus wird durch die Prozessführung die Porosität eines solchen Pulvers eingestellt. Mit dem AEROSIL<sup>®</sup>-Verfahren können Produkte mit einer spezifischen Oberfläche von 50 – 380 m<sup>2</sup>/g erhalten werden.

In den Tabellen C2.1 und C2.2 werden die Herstellerangaben und die Literaturdaten zu den verwendeten Nanopartikeln zusammengefasst. Die nitridischen Partikel stammen aus der Firma Ionic Liquids Technologies GmbH, die oxidischen Partikel wurden von der Firma Evonik Degussa GmbH zur Verfügung gestellt.

Tabelle C2.1: Partikeleigenschaften der verwendeten Nanopartikel von Evonik Degussa:

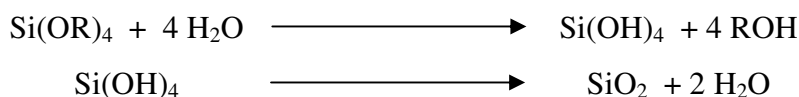
<b>Eigenschaften</b>	<b>SiO<sub>2</sub>, Aerosil 380</b>	<b>SiO<sub>2</sub>, Aerosil 300</b>	<b>SiO<sub>2</sub>, Aerosil 90</b>	<b>SiO<sub>2</sub>, OX 50</b>
Verhalten gegen Wasser	hydrophil	hydrophil	hydrophil	hydrophil
Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	380 (±30)	300 (±30)	90 (±15)	50 (±15)
Partikelradius [nm]	7	7	20	40
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,2	2,2	2,2	2,2

Die Herstellerangabe zur Teilchengröße bezieht sich hier auf die Größe der Primärpartikel, wobei nicht berücksichtigt wird, dass sich schon während des Herstellungsprozesses Agglomerate bilden.

Tabelle C2.2: Materialeigenschaften der verwendeten kommerziellen Nanopartikel:

<b>Eigenschaften</b>	<b>SiO<sub>2</sub>, R106</b>	<b>Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>	<b>AlN</b>
Verhalten gegen Wasser	hydrophob	hydrophil	
Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	250 (±30)	110 (±15)	88 (±15)
Partikelradius [nm]	7	20	40
Dichte [g cm <sup>-3</sup> ]	2,2	3,44	3,26

Um den Gelbildungsprozess in der IL genauer untersuchen zu können, wurden monodisperse Nanopartikel synthetisiert. Zur gezielten Herstellung von Partikelform und -größe eignen sich nasschemische Verfahren, wie der Sol-Gel-Prozess. Aufgrund der relativ milden Reaktionsbedingungen und der niedrigen Temperaturen lassen sich Keimbildung und Partikelwachstum gut kontrollieren. Stöber<sup>[135]</sup> *et al.* entwickelte Ende der 60er Jahre eine Sol-Gel-Synthese, mit der monodisperse Siliziumdioxid-Partikel in einem Bereich von 10 nm – 10 µm hergestellt werden können. Als Ausgangsmaterial wird Alkoxysilan in ethanolischer Lösung vorgelegt. Durch Zugabe von Wasser wird das Alkoxid hydrolysiert und eine Kondensationsreaktion setzt ein.



Die Umsetzung des Alkoxids ist basen- bzw. säurenkatalysiert. Je nach pH-Wert ist die Hydrolyse bzw. die Polykondensationsreaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, was sich entscheidend auf die Partikelmorphologie des Produkts auswirkt. Im alkalischen pH-Bereich entstehen aus den Keimen überwiegend einzelne Partikel, wohingegen im sauren oder salzhaltigen Medium die Primärteilchen vorzeitig agglomerieren und ein verzweigtes Netzwerk bilden.<sup>[136]</sup>

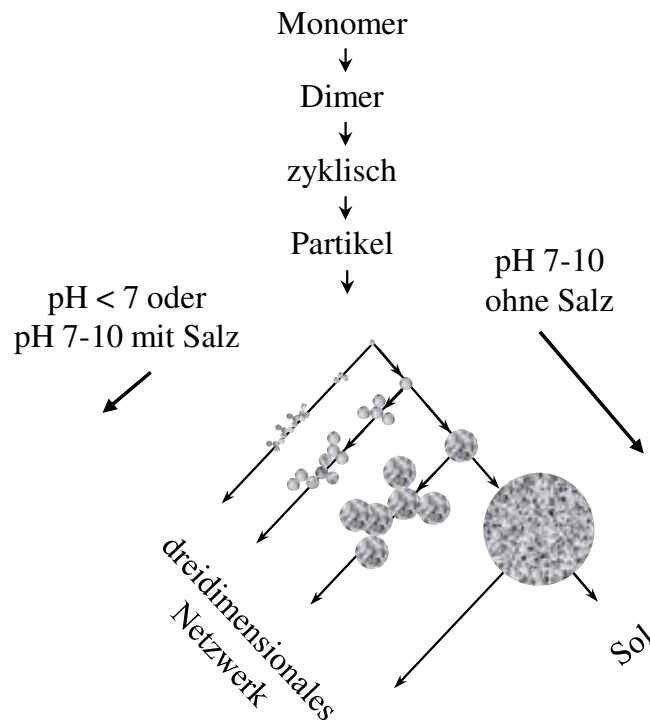


Abb. C2.1: Einfluss von pH-Wert und Salzgehalt auf die Polymerisation von Kieselsäure<sup>[136]</sup>

Neben dem pH-Wert beeinflussen weitere Faktoren, wie z. B. die Konzentration der Edukte, Temperatur oder die Rührgeschwindigkeit, den Reaktionsverlauf und damit die Eigenschaften des Produkts. Durch kleine Änderung der Reaktionsbedingungen kann die Struktur, die Größe, die Partikelgrößenverteilung und die Festigkeit der Partikel kontrolliert werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die *Stöber-Synthese* Tetraethoxysilan (TEOS, 99% rein) der Firma ABCR GmbH & Co KG verwendet. In einem Rundkolben wurden 87,6 g destilliertes Ethanol vorgelegt und mit 3,41 g konzentrierter Ammoniak-Lösung (25 % in Wasser) versetzt. Anschließend wurden 10,4 g TEOS hinzugefügt und die Gesamtlösung für 1-2 Minuten stark gerührt, bevor sie bei Raumtemperatur für 2-3 Tage ruhig gelagert wurde.

Diese Synthese wurde mehrmals wiederholt, wobei sich die jeweiligen Partikelgrößen je nach verwendeter TEOS-Charge geringfügig unterschieden. Der mittlere Partikeldurchmesser



variiert zwischen 7 – 37 nm (TEM-Bilder). Es war jedoch nicht möglich, die Partikel zu trocknen, ohne dass sie dabei verklumpten, deshalb wurden die *Stöber-Nanopartikel* bis zur Weiterverwendung zunächst in ihrer Stammlösung belassen. Zur genauen Dosierbarkeit wurde der Feststoffgehalt der Lösungen gravimetrisch ermittelt.

---

### 3. Herstellung der Ionogele

Bei der Charakterisierung der Ionogele muss berücksichtigt werden, dass Wasserspuren die elektrochemischen Eigenschaften eines Elektrolyten beeinträchtigen. Vor der Verwendung der kommerziellen Nanopartikel wurden diese getrocknet, da an hydrophilen Oberflächen in der Regel mehrere Monolagen Wasser adsorbiert sind. Die Partikel wurden für sechs Stunden bei 200 °C bei einem verminderten Druck von ca. 4 mbar getrocknet. Anschließend wurde unter Schutzgas mittels ATR-IR-Spektroskopie (BRUKER Alpha FT) kontrolliert, dass im Schwingungsspektrum keine O-H Bande verbliebener Wassermoleküle zu beobachten ist.

Die Ionogele aus kommerziellen Nanopartikeln wurden ausschließlich in der Glovebox unter Stickstoff-Atmosphäre hergestellt. Zur Herstellung wurde eine definierte Menge IL abgewogen bzw. mit einer *Eppendorf-Multipette* abgemessen und in einem Achat-Mörser mit einer entsprechenden Menge Nanopartikel gemischt. Diese Dispersionen wurden für mehrere Minuten verrührt, bis das Gemisch optisch homogen erschien. Während des Mörserns war auffällig, dass sich hydrophobe Partikel teilweise nicht mit EMI-TFSI mischen ließen und dass manche Systeme ein thixotropes Verhalten zeigten.

Ionogele aus selbsthergestellten *Stöber-Partikeln* wurden außerhalb der Glovebox gemischt. Zunächst wurde berechnet, wie viel Milliliter Stammlösung für das gewünschte Mischungsverhältnis benötigt wird, und dieses Volumen anschließend mit der entsprechenden Menge IL gemischt. Das überschüssige Lösungsmittel wurde daraufhin stufenweise an verschiedenen Pumpen entfernt, bis das Ionogel letztendlich so lange am Ultrahochvakuum getrocknet wurde, bis sich ein konstanter Druck von  $3,4 \cdot 10^{-6}$  mbar einstellte.

## 4. Eingesetzte Messgeräte und spezifische Probenpräparation

In den Unterkapiteln 4.1.-4.3. werden Messinstrumente vorgestellt, mit deren Hilfe die Ionogele charakterisiert wurden. Darüber hinaus werden die verschiedenen Messzellen und die methodenspezifische Probenvorbereitung näher erläutert.

Des Weiteren werden in den Abschnitten 4.4. und 4.5 Messgeräte behandelt, mit denen vor allem stark verdünnte Dispersionen oder ethanolische Lösungen untersucht wurden. Sofern die Probenpräparation von der oben beschriebenen abweicht, wird darauf hingewiesen und die Vorgehensweise im Detail besprochen.

### 4.1. Impedanzspektroskopie

Die impedanzspektroskopischen Untersuchungen wurden an einem NOVOCONTROL *Alpha Analyzer Modular Measurement System* durchgeführt<sup>[137]</sup>. Dieses System besteht aus mehreren Komponenten. Das zentrale Bauteil des Geräts ist die Mess- und Regeleinheit (*Alpha-A Mainframe*). Dieser *Mainframe* umfasst einen Generator, der eine sinusförmige Wechselspannung  $U_{\text{Gen}}(t)$  mit variabler Frequenz und Amplitude erzeugt, und einen *Frequency Response Analyzer* (FRA), der das resultierende Antwortsignal  $U_2(t)$  analysiert. Die Schnittstelle zwischen *Mainframe* und Probe bildet ein Strom/Spannungswandler (*Test-Interface*). Das Prinzip eines solchen Messinstruments ist in Abbildung C4.1 vereinfacht dargestellt.

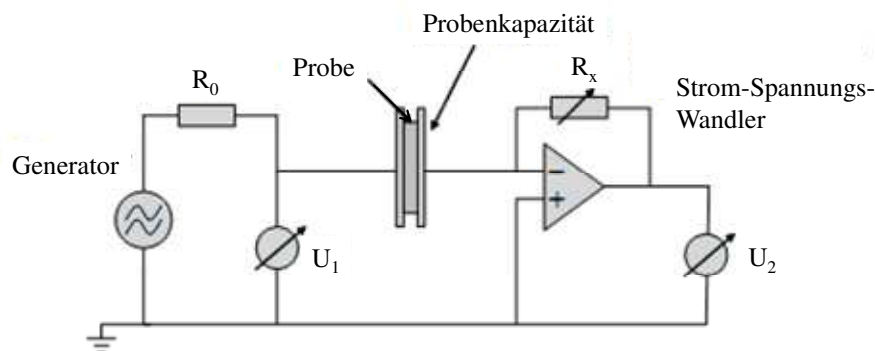


Abb. C4.1: Prinzip einer Impedanzmessung im 2-Elektrodenaufbau.

Der Widerstand  $R_0$  wird vor die Probe geschaltet, um sicherzustellen, dass die Stromstärke auch bei sehr gut leitenden Proben begrenzt ist und das Gerät nicht durch einen Kurzschluss

---

beschädigt wird. Als Erregersignal wird eine Wechselspannung  $U_1(t)$  an die Probe angelegt. Die resultierende Stromantwort  $I_p(t)$  wird mit Hilfe einer selbstkompensierenden Messbrücke in eine Spannung  $U_2(t)$  umgewandelt. Dazu wird die Probe mit dem invertierenden Eingang eines Operationsverstärkers und einem variablen Referenzwiderstand  $R_x$  verbunden. Werden der nicht-invertierende Eingang und der Ausgang des Operationsverstärkers an Masse gelegt, kann der regulierbare Widerstand  $R_x$  so eingestellt werden, dass die Spannung  $U_x(t)$  der negativen Spannung  $U_2(t)$  entspricht. Durch die Kompensation der beiden Spannungen wird der invertierende Eingang des Operationsverstärkers als virtuelle Masse angesehen. Der die Probe durchfließende Strom  $I_p(t)$  lässt sich somit über den Spannungsabfall am Referenzwiderstand  $R_x$  ausdrücken.

$$I_p(t) = -\frac{U_2(t)}{R_x} \quad (4.1)$$

Im *Mainframe* werden die Amplituden der Ein- und Ausgangsspannung  $U_1(t)$  und  $U_2(t)$  sowie deren Phasenverschiebung  $\varphi$  gemessen.

$$Z(t) = \frac{U_1(t)}{I_p(t)} = -\frac{U_1(t)}{U_2(t)} \cdot R_x \quad (4.2)$$

Durch *Fourier-Transformation* kann daraus die Impedanz  $Z(\omega)$  und die Materialeigenschaften wie die Permittivität  $\epsilon'(\omega)$  und die Leitfähigkeit  $\sigma'(\omega)$  der Probe bestimmt werden. Da diese physikalischen Größen stark temperaturabhängig sind, wird die Temperatur der Probe vorgegeben und kontrolliert. Zur Automatisierung der Messungen und zur Datenverarbeitung wird ein Computer an das Spektrometer angeschlossen. Mit Hilfe des Programms *WinDETA* kann das Experiment gesteuert und online überwacht werden.

Die Proben wurden je nach Konsistenz in unterschiedlichen Messzellen untersucht, die wiederum mit verschiedenen Temperaturreglern verbunden waren. Im Verlauf der Experimente wurde die Probenpräparation stetig verbessert und die Fehlerabweichung minimiert.

Die festen Gele wurden in der Standardmesszelle *BDS 1200* von NOVOCONTROL gemessen. Um die Proben unter Stickstoffatmosphäre untersuchen zu können, wurden sie in der Glovebox in einen luftdicht verschließbaren Messingzylinder gefüllt, der wiederum in die Standardmesszelle (Abb. C4.2) eingespannt wurde.

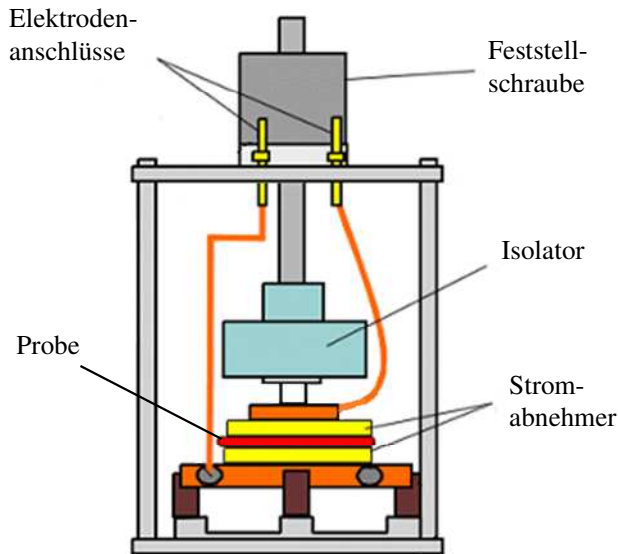


Abb. C4.2: Schematische Darstellung der Standardmesszelle BDS 1200 von Novocontrol.

In dem Messingbehälter wurde die Probe in einer Sandwich-Anordnung zwischen zwei polierten Edelstahlelektroden charakterisiert (Abb. C4.3). Um ein kompaktes und wohldefiniertes Probenvolumen zu erhalten, wurden die Proben mit relativ hohem Nanopartikelgehalt in einer Perkin-Elmer Presse zu Presslingen mit einem Durchmesser von 10 mm gepresst. Der Druck wurde dabei manuell ausgeübt, um sicherzustellen, dass die IL nicht aus den Partikelhohlräumen herausgedrückt wurde. Die Dicke der Presslinge wurde anschließend mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Weiche Gele hingegen konnten nicht gepresst werden. Bei diesen Proben wurden die Elektroden durch 319  $\mu\text{m}$  dicke Glaskapillaren auf Abstand gehalten.

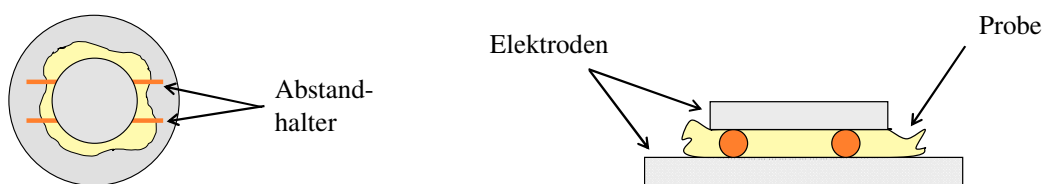


Abb. C4.3: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) des Messzylinderinnenraums einer Messzelle zur Charakterisierung von weichen Proben.

Die Proben in der Standardmesszelle BDS 1200 können mit Hilfe des NOVOCONTROL Quatro Cryosystems über einen Bereich von  $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiert werden. Das Prinzip des Temperaturreglers basiert darauf, dass Flüssigstickstoff auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wird und als Gas die Probenhalterung umströmt. Auf diese Weise kann die Temperatur auf bis zu zwei Nachkommastellen genau vorgegeben werden. Um zu

---

gewährleisten, dass die Probe im Messingzylinder die gewünschte Temperatur annimmt, wird der Temperaturregler über die *WinDETA*-Software so konfiguriert, dass die Temperatur für 15 min konstant (mit einer Abweichung kleiner  $\pm 0,1$  °C) gehalten wird, bevor die Impedanzmessung startet.

Sehr weiche und flüssige Proben wurden in Flüssigmesszellen untersucht, die von M. Drüschler und B. Huber entwickelt wurden. Die optimierten Varianten sind inzwischen als Messzellen der Firma *rdh instruments* kommerziell erhältlich. In der vorliegenden Arbeit wurden diese Probenzellen in der 2-Elektrodenanordnung unter Stickstoff-Atmosphäre verwendet.

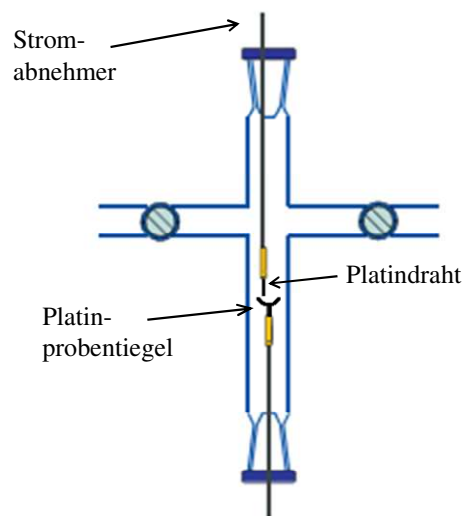


Abb. C4.4: Vereinfachte Darstellung der Flüssigmesszelle im 2-Elektrodenaufbau

Die obere Elektrode besteht aus einem Platindraht, der mittig über einen Platintiegel als Gegenelektrode positioniert ist. Dieser kleine Tiegel fasst ein Probenvolumen von ca. 40  $\mu\text{L}$ . Um die Messergebnisse nicht zu verfälschen, wurden die Elektroden nach jeder Messung mit Aceton gereinigt. Da der Platindraht dabei leicht verbogen werden konnte, wurde während einer Messreihe in regelmäßigen Abständen eine Flüssigkeit mit bekannter Leitfähigkeit gemessen, um die Zellkonstante zu überprüfen. Die Messzelle kann mit Hilfe eines Thermoelements von Raumtemperatur auf 120,0 °C geheizt werden. Bei der Weiterentwicklung, der *microcell HC* von *rdh instruments*, kann der Temperaturbereich mit Hilfe eines *Peltier-Elements* bis  $-45$  °C ausgeweitet werden. Zudem wird in dieser Zelle eine Steigerung der Reproduzierbarkeit realisiert, indem eine Mikrometerschraube eine präzise Positionierung der Elektroden ermöglicht.

Die Messergebnisse wurden an ein Ersatzschaltbild angefügt und mit der Software *ZView* ausgewertet.

## 4.2. NMR-Spektroskopie

Die ersten NMR-Messungen wurden von Frau Dr. X. Xie, Philipps-Universität Marburg, an einem BRUKER DRX-400 Spektrometer im Handbetrieb vorgenommen. Da die Dynamik der Ionogele nicht durch die Zugabe von deuteriertem Lösungsmittel verändert werden sollte, wurde für die ersten Experimente ein spezielles NMR-Röhrchen mit einem Einsatz verwendet, der für das Locksignal mit deuteriertem Wasser befüllt wurde. Bei Wiederholungsmessungen konnte das innere Mikro-NMR-Röhrchen (*Stem Coaxial Insert*, Rototec-Spintec GmbH) weggelassen werden.

Zum Befüllen der NMR-Röhrchen mit dem viskosen Gel wurde eine 10 mL Spritze verwendet. Ein Standard-NMR-Röhrchen ist ca. 178 mm lang und besitzt einen Innendurchmesser von ca. 4,2 mm. Entsprechend wurde eine Kanüle mit einem Außendurchmesser von 4 mm gewählt. Das hochviskose Gel konnte nicht in die Spritze aufgesaugt werden. Stattdessen wurde die Spritze mit einem Spatel befüllt, wobei versucht wurde, die Bildung von Luftblasen möglichst zu verhindern. Auf die gefüllte Spritze wurde eine 200 mm lange Kanüle gesetzt, so dass das NMR-Röhrchen vom Ende her aufgefüllt werden konnte. Beim Befüllen des Röhrchens wurde wiederum darauf geachtet, dass sich keine Luftblasen im späteren Messbereich befinden, denn im Nachhinein lassen sich die Luftbläschen weder durch Ultraschall noch durch Erwärmen des befüllten NMR-Röhrchens entfernen. Wenn 4 cm des NMR-Röhrchens mit Gel gefüllt war, konnte die Kanüle entfernt werden. Dies geschah so vorsichtig wie möglich, damit die Röhrchenwandung oberhalb der Probe nicht verunreinigt wurde. Überreste an Gel erschweren das Abschmelzen der NMR-Röhrchen.

Um die Anteile an immobilisierten Ionen zu bestimmen, wurden von jeder Probe eindimensionale  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$  Spektren aufgenommen. Das Messsignal wurde dabei mit Hilfe eines exakten  $90^\circ$  Puls erhalten und über 8 Scans bei einer  $D_1$ -Zeit von 15 s gemittelt. Die Software *TopSpin* wurden verwendet, um anschließend die Signalintegrale der Ionogele mit dem Signal der reinen IL zu vergleichen. Dabei wurde besonderen Wert darauf gelegt, dass die Referenzprobe immer aus der gleichen Charge stammte und den gleichen Wassergehalt aufwies wie die IL, die zur Herstellung der Ionogele verwendet wurde.

Da  $^7\text{Li}$ -Messungen in der Marburger NMR-Abteilung nur durch sehr aufwendiges Wechseln der Messköpfe möglich war, wurden die lithiumhaltigen Gele im Arbeitskreis von Frau Prof. M. Schönhoff, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, von Herrn S. Jeremias vermessen. Als Messgerät wurde ein *400 MHz UltraShield 89 mm Kryomagnet* der Firma OXFORD INSTRUMENTS (Magnetische Flussdichte  $B = 9,4\text{ T}$ ) und ein *Avance 400* Spektrometer der

---

Firma BRUKER BIOSPIN verwendet. Die PFG-NMR-Messungen wurden mit Hilfe eines Messkopfs (Diff30, BRUKER) durchgeführt, der einen PFG bis 12 T/m erzeugen kann. Die gewählten Messbedingungen sind in Tabelle C4.1 aufgeführt.

Tabelle C4.1: Parameter für die PFG-NMR Experimente:

Pulsdauer $\delta$	1,2 ms
Diffusionszeit $T_M$	100 ms
Temperatur T	295 K

Die Messungen wurden mit Hilfe der Software XWIN-NMR durchgeführt und die Ergebnisse im Anschluss mit dem Programm MestReNova ausgewertet.

### 4.3. Scherviskosimetrie

Die Ionogele wurden in der Glovebox wie in Kapitel C3 beschrieben hergestellt und für den Transport unter Schutzgas in Schliffgefäße gefüllt. Die rheologischen Experimente selbst konnten jedoch weder am Rotations- noch am Oszillationsviskosimeter in inerter Atmosphäre realisiert werden.

Um die Messung mehrerer Proben untereinander vergleichbar zu machen, werden sie in der Regel vorgeschert. Durch diese Maßnahme soll die Vorgeschichte der Proben ausgelöscht werden, um zu gewährleisten, dass der beobachtete Effekt nicht von der Probenpräparation herrührt, sondern auf die Materialeigenschaften zurückzuführen ist. Da es sich jedoch bei den hier untersuchten Proben teilweise um thixotrope Gele handelt, deren Restrukturierung sehr lange dauert, wurde auf die anfängliche Zerstörung des Gelnetzwerks verzichtet. Um trotzdem Fehlerabweichung möglichst gering zu halten, wurden die Reproduzierbarkeit der manuelle Probenherstellung durch das Messen mehrerer Proben gleicher Zusammensetzung geprüft. Außerdem wurde darauf geachtet, die Gele möglichst zerstörungsfrei auf die Scherplatte aufzubringen. Auch diese Vorgehensweise wurde durch Mehrfachmessungen evaluiert. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl die manuelle Herstellung als auch das Aufbringen der Probe auf die Scherplatte im Rahmen der Messgenauigkeit der Geräte keinen Einfluss auf die Messergebnisse zeigten.

Die kontinuierlichen Viskositätsmessungen konnten mit Erlaubnis von Herrn Prof. A. Greiner, Philipps-Universität Marburg, an einem Rotationsviskosimeter PK 100 der Firma HAAKE durchgeführt werden. Das Gerät wird mit einer RV 20 Rotavisco-Einheit gesteuert, die über



den Rheocontroller RC 20 an einen Computer angeschlossen ist. Als Messgeometrie wurde das Kegel-Platte-Messsystem C50-1 gewählt: Kegeldurchmesser 50 mm, Kegelwinkel  $1^\circ$ . Während der Messung wurde der Spalt zwischen Kegel und Platte auf 1 mm eingestellt und die Probentemperatur bei  $23^\circ\text{C}$  konstant gehalten.

Für die dynamischen Viskositätsmessungen konnte mit Erlaubnis des Arbeitskreises von Herrn Prof. M. Schmidt, Universität Kassel, ein Rheometer der Firma *Bohlin Instruments* (Model CS 50) an der Universität Kassel verwendet werden. Die Viskosität der Gele wurde mit Hilfe der Platte-Platte-Geometrie untersucht. Die Temperatur wurde bei allen Messungen auf  $23^\circ\text{C}$  eingestellt.

#### 4.4. Dynamische und elektrophoretische Lichtstreuung

Die Untersuchung der Partikelgröße und des Zetapotentials wurde an einem Zetasizer Nano ZS der Firma MALVERN INSTRUMENTS mit einem HeNe Laser (633 nm) mit Erlaubnis des Arbeitskreises von Herrn Prof. Th. Kissel, Philipps-Universität Marburg, durchgeführt.

Der Messaufbau für elektrophoretische und dynamische Lichtstreuexperimente (Abb. C4.5) unterscheidet sich nur geringfügig.

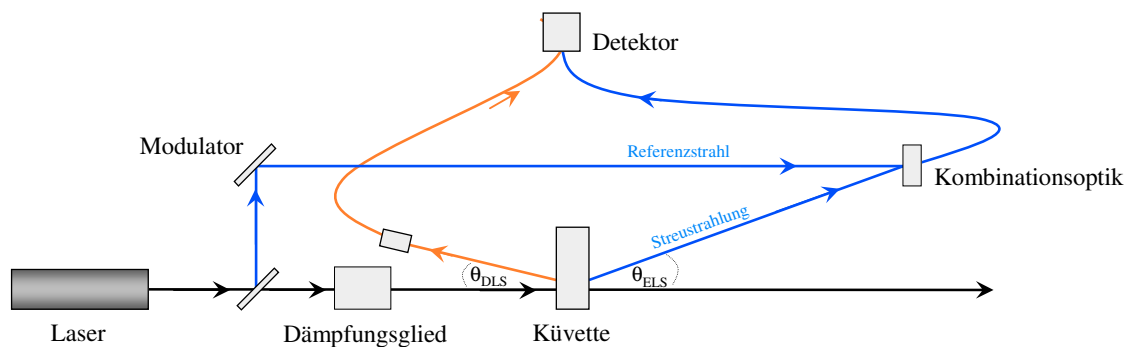


Abb. C4.5: Aufbau des Zetasizers Nano ZS der Firma MALVERN; Strahlverlauf für die elektrophoretische (blau) und dynamische Messungen<sup>[138]</sup>

Zur Bestimmung des Zetapotentials wird der Laserstrahl vor Eintritt in die Küvette geteilt: Ein Teil wird als Referenzstrahl mit Hilfe eines oszillierenden Spiegels moduliert (Modulationsfrequenz  $\omega_M = 300\text{ Hz}$ ), während der andere Teil direkt zur Probe geführt wird. Anschließend wird das Streulicht unter einem Streuwinkel von  $\theta_{\text{ELS}} = 17^\circ$  mit dem Referenzstrahl zusammengeführt und das resultierende Interferenzmuster ausgewertet. Für

---

dynamische Lichtstreuung wird kein Strahlteiler verwendet. Nach Austritt aus der Küvette werden die Intensitätsschwankungen des Laserlichts im Winkel von  $\theta_{\text{DLS}} = 173^\circ$  aufgenommen.

Als Küvette wurde sowohl für die dynamischen als auch für die elektroforetischen Lichtstreuexperimente eine gefaltete Kapillarzelle des Typs DTS 1060<sup>[138]</sup> (Abb. C4.5) verwendet, die aus transparentem Polycarbonat besteht und gegenüber der Ionischen Flüssigkeit beständig ist.

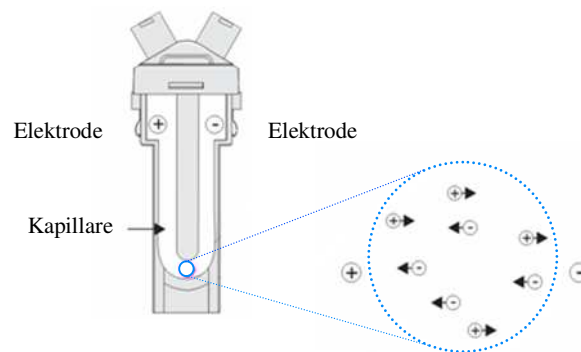


Abb. C4.6: Küvette für Zetapotentialmessungen am Zetasizer Nano ZS<sup>[138]</sup>

In der Zellgeometrie sind zwei Goldelektroden integriert, deren Abstand zueinander ca. 6,1 cm beträgt. Damit diese Elektroden ausreichend benetzt sind, muss die Küvette mit ca. 0,75 mL befüllt werden.

Zur Bestimmung der Partikelgröße der monodispersen Nanopartikel wurde das Lösungsmittel aus der Synthese durch Zentrifugieren entfernt und die Partikel in Reinstwasser gewaschen und vermessen. Die Partikelkonzentration wurde dafür auf ca. 0,1 Gew.-% eingestellt. Für diese Experimente wurde immer eine stark verdünnte Probe hergestellt, damit sich die dispergierten Partikel gemäß der *Brownschen Molekularbewegung* frei bewegen können und das Messergebnis nicht durch interpartikuläre Wechselwirkungen verfälscht wird. In Tabelle C5 werden die probenspezifischen Parameter aufgelistet, die der Zetasizer Software als Berechnungsgrundlage vorgegeben wurden.

Tabelle C4.2: Verwendete Parameter für die DLS Experimente in Wasser:

Brechungsindex des	Dispersionsmediums	1,33
	dispergierten Stoffes	1,40
Materialabsorption		0,01
Viskosität der Probe in [mPa s]		0,887
Temperatur in [° C]		25

Für die Messungen in Abhängigkeit der EMI-TFSI Konzentration wurde Ethanol als Dispersionsmedium gewählt, da das geeignetere Lösungsmittel Acetonitril die Küvette angegriffen hätte. Um die Messung des Zetapotentials nicht zu verfälschen, wurde der restliche Ammoniak aus der Stammdispersion entfernt, indem die Suspension für ca. 15 min im Vakuum getrocknet wurde. Anschließend wurde der Massengehalt der ethanolischen Dispersion gravimetrisch bestimmt. Dann wurde die aufkonzentrierte Dispersion durch Zugabe von Ethanol auf die gewünschte Partikelkonzentration verdünnt.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, dass der Masseanteil und die Partikelgröße im Bereich sehr geringer Salzkonzentrationen das Zetapotential beeinflussen. Aus diesem Grund wurde innerhalb einer Messreihe immer die gleiche Charge an *Stöber-Partikeln* verwendet und auf eine möglichst konstante Partikelkonzentration geachtet. Für die Messreihe zur Untersuchung der Agglomerationskinetik wurde eine ca. 0,4 %-ige Dispersion (Vol.-%) an *Stöber-Partikeln* in Ethanol verwendet. Für eine Messung wurde 1 oder 2 mL der Dispersion vorgelegt und mit einer bestimmten Menge an IL versetzt. EMI-TFSI wurde immer als ethanolische Lösung zugegeben. Um den Verdünnungsfehler der Partikelkonzentration möglichst gering zu halten, wurde die Konzentration der EMI-TFSI Lösung so variiert, dass der Dispersion immer nur wenige  $\mu\text{L}$  hinzugefügt wurden: 1/25 %; 1 %; 5 %, 10 % und 100 % EMI-TFSI in Ethanol (Gew.-%).

Bei den ELS-Messungen wird an die Probe ein elektrisches Wechselfeld mit einer Spannung von 150 V angelegt. Die Frequenz der Wechselfeldspannung wird ständig geändert. Zunächst wird eine Frequenz von ca. 20 Hz für die Dauer von 1,2 s angelegt, um die mittlere *Doppler-Verschiebung* zu bestimmen, anschließend wird für 1,5 s ein niederfrequentes Wechselfeld (ca. 1,6 Hz) erzeugt, um die Verteilungsbreite zu bestimmen. Als Berechnungsgrundlage werden der Zetasizer Software die in Tabelle C6 aufgelisteten Probenparameter vorgegeben.

Tabelle C4.3: Verwendete Parameter für die DLS und ELS Experimente in Ethanol:

Brechungsindex des	Dispersionsmediums	1,36
	dispergierten Stoffes	1,40
Materialabsorbtion		0,01
Viskosität der Probe in [mPa s]		1,20
Permittivität der Probe		24,3
Temperatur in [° C]		25

Für alle Lichtstreuexperimente gilt, dass jeder Messwert durchschnittlich über 20 Teilmessungen (*runs*) gemittelt wurde. Für die Messung und die Auswertung der Ergebnisse wurde die Zetasizer Software Version 6.20 verwendet.

#### 4.5. Transmissionselektronenmikroskop

Die TEM-Aufnahmen wurden unter Aufsicht von Herrn Dr. A. Schaper oder Herrn M. Hellwig mit einem Mikroskop des Typs JEOL JEM-3010 aufgenommen, das mit einer CCD-Kamera der Firma GATAN ausgestattet ist. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug dabei 300 kV.

Bei der Probenpräparation für TEM-Aufnahmen wurde darauf geachtet, dass die Schichtdicke des zu untersuchenden Objekts gering ist, damit die Probe von den Elektronen durchdrungen werden kann. Der Kontrast der Bilder kommt durch die Intensitätsunterschiede zustande. Im Fall einer Dispersion aus Ionischer Flüssigkeit und SiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln wird der Elektronenstrahl durch größere Kerne wie Silizium stärker abgeschwächt als dies beispielsweise durch die organischen Reste der IL geschieht. Die speziellen Eigenschaften der IL, wie der niedrige Dampfdruck, machen es erst möglich, Dispersionen im TEM zu betrachten. In der Regel können keine flüssigen Proben in den Elektronenstrahl eingeführt werden, da der Objektträger in ein Hochvakuum von ca. 10<sup>-8</sup> mbar eingebracht wird, in dem übliche Lösungsmittel verdampfen und damit die Pumpen verunreinigen würden. Die hohe Leitfähigkeit der IL hingegen wirkt sich nachteilig auf die TEM-Untersuchung aus. Durch die Wechselwirkung mit den hochenergetischen Elektronen wird die Probe während der Bestrahlung stark aufgeheizt und es ist nur kurzzeitig möglich, die Probe zu fokussieren, bevor sie Blasen schlägt.

Als Objektträger wurden mit Kohlenstoff beschichtete Kupfernetzchen der Firma PYSER verwendet. Gele aus Ionischer Flüssigkeit und Nanopartikeln sind zu dickflüssig für TEM-Aufnahmen. Beim Ausstreichen so konzentrierter Dispersionen ist es nicht möglich, Schichtdicken weniger Monolagen an Nanopartikel zu erreichen. Um die reale Gelstruktur untersuchen zu können, wurde in Erwägung gezogen, ein gefrorenes Gele mit einem Mikrotom in dünne Scheiben zu schneiden, doch schließlich wurde diese Möglichkeit als unpraktikabel wieder verworfen. Stattdessen wurden die Nanopartikelkonzentration stark verringert und verdünnte Dispersionen (max. 0,75 vol% Nanopartikel) untersucht.

Die zu untersuchende Dispersion wurde in gewünschter Konzentration in der Glovebox aus getrockneten Ausgangsmaterialien hergestellt. Anschließend wurde ein Kupfernetz auf ein Filterpapier platziert, bevor es mit einem Tropfen der Dispersion benetzt wurde. Der Tropfen breitete sich über den gesamten Objektträger aus. Die überflüssige IL wurde von dem Filterpapier aufgesaugt und die Nanopartikel blieben zurück. Dieser Effekt führte dazu, dass die Dispersion bei der Probenpräparation auf dem Kupferdraht aufkonzentriert wurde und zweidimensionale Netzwerkbildung der Nanopartikel zu beobachten ist. Die vorbereiteten Proben wurden in der Glovebox in einen Exsikkator gelegt und so unter Luftausschluss ins TEM-Labor transportiert. Es war unvermeidlich, die Objektträger für ca. 1-2 Minuten an Luft zu handhaben, während das Kupfernetz auf dem Probenhalter fixiert und in die Schleuse überführt wurde.

Die ethanolischen Dispersionen wurden ebenfalls auf einem Kupfernetz mit Filterpapier aufgetragen. Diese Lösungen waren jedoch schon während der Zetapotentialmessung an Luft, daher wurden bei der Probenvorbereitung und beim Transport der Objektträger keine besonderen Vorkehrungen getroffen.

Die TEM-Aufnahmen wurden mit dem Programm *ImageJ* geöffnet und skaliert. Darüber hinaus bietet die Software weitere nützliche Funktionen: Es können Linien und Kreisdurchmesser vermessen werden, um interpartikuläre Abstände und Partikelgrößen zu bestimmen. Darüber hinaus eignet sich das Programm zum Binarisieren von Aufnahmen, um die weitere Auswertung zu automatisieren. Anhand von binarisierten Dateien kann beispielsweise die Grenzfläche zwischen schwarzen und weißen Bildanteilen und die fraktale Dimension des Gebildes berechnet werden. Diese Bildbearbeitung war aber mit den TEM-Aufnahmen dieser Arbeit nicht möglich, da die Aufnahmen aufgrund der IL-Schicht über den Partikeln nicht scharf fokussiert werden konnten.

---

## D. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In den folgenden Kapiteln werden die Messergebnisse vorgestellt und der Zusammenhang zur Theorie herausgearbeitet. Bei der Herstellung der Ionogele konnte bereits der Übergang von flüssig zu fest optisch verfolgt werden. Es wurde dabei deutlich, dass die mechanischen Eigenschaften der Dispersionen stark von der Partikelkonzentration, der Teilchengröße und der Oberflächenchemie der verwendeten Nanopartikel abhängen. Zusätzlich zur Gelbildung ist teilweise ein thixotropes Verhalten zu beobachten. Diese Effekte und deren Auswirkungen auf die Ionenleitfähigkeit werden im Folgenden erläutert.

### 1. Gelbildung

Die Gelbildung, die bereits optisch beobachtet werden konnte, soll in diesem Kapitel analytisch charakterisiert werden. In den folgenden Abschnitten werden der Gelbildungsprozess und die dabei entstehende Netzwerkstruktur genauer betrachtet. Insbesondere der Einfluss des Partikelmaterials auf die Netzwerkstabilität wird anhand oxidischer und nitridischer Proben untersucht.

#### 1.1. Netzwerkstabilität

Die rheologische Untersuchung ist für die Verarbeitung eines Materials von großer Bedeutung, kann aber auch aufschlussreiche Informationen über die zugrunde liegende Struktur des Materials liefern. Eine Dispersion besteht aus Partikeln, die in einer Flüssigkeit suspendiert sind. Die mechanischen Eigenschaften eines kolloidalen Systems sind daher eine Kombination aus dem plastisch-elastischen Verhalten eines Feststoffes und dem viskosen Verhalten einer Flüssigkeit. Welcher Anteil die Viskosität des Gesamtsystems dominiert, ist von der Partikelkonzentration abhängig.

Reines EMI-TFSI zeigt das mechanische Verhalten einer *Newtonschen Flüssigkeit*<sup>[37]</sup>: Ihre Viskosität ist unabhängig von der Scherrate. Diese makroskopische Viskosität wird durch die interionischen Wechselwirkungen der IL bestimmt und ist stark temperaturabhängig. Aus diesem Grund wurden alle rheologischen Untersuchungen bei konstanter Temperatur (23 °C) durchgeführt.

Die Zugabe von Nanopartikeln ändert die viskosen Eigenschaften von EMI-TFSI. Die reine IL besitzt bei Raumtemperatur eine Viskosität von 32,6 mPa/s (mit 29 ppm H<sub>2</sub>O)<sup>[139]</sup>. Mit steigendem Partikelgehalt weist die Viskosität der Dispersionen (Abb. D1.1) bei niedrigen Scherraten hohe Werte auf. Bei zunehmender Scherrate nimmt die Viskosität stetig ab (*shear thinning*). Dieses Verhalten ist für kolloidale Systeme typisch<sup>[114]</sup>. Es ist ein Hinweis auf die Existenz einer Netzwerkstruktur: Durch die Scherkräfte werden vereinzelte, interpartikuläre Bindungen gebrochen und der Reibungswiderstand des Systems verringert.

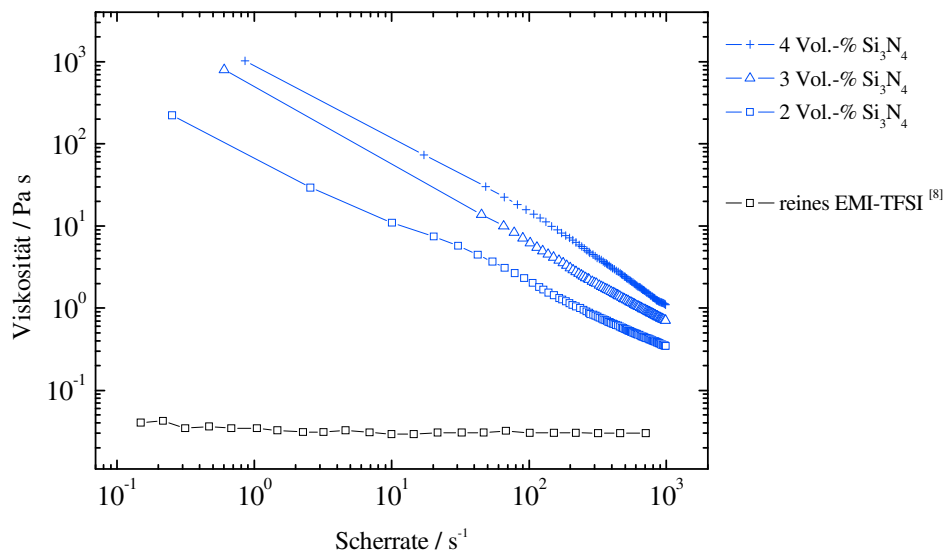


Abb. D1.1: Charakteristischer Kurvenverlauf: Scherviskosität verschiedener Ionogele im Vergleich zum Scherverhalten der reinen IL<sup>[37]</sup>.

Um die Netzwerkstabilität genauer zu untersuchen, wurden zusätzlich dynamische Viskositätsmessungen durchgeführt. Bei oszillierenden Messungen muss zunächst jede unbekannte Probe anhand eines Amplitudentests charakterisiert werden. Mit Hilfe dieses Tests können Informationen über strukturelle Eigenschaften der Probe erhalten und die Grenzen des linear viskoelastischen Bereichs bestimmt werden. Im Amplitudentest wird bei konstanter Frequenz (1,0 Hz) die Schubspannungsamplitude variiert. In der doppellogarithmischen Auftragung (Abb. D1.2) ist der LVB als der Bereich erkennbar, in dem Elastizitäts- und Viskositätsmodul ( $G'$  bzw.  $G''$ ) unabhängig von der Schubspannung sind.

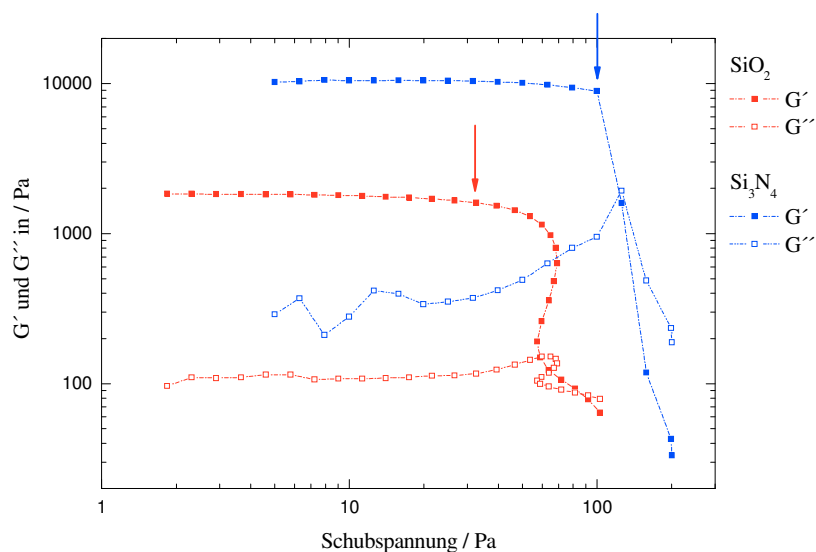


Abb. D1.2: Ergebnisse des Amplitudentests (mit  $\nu = 1,0$  Hz) exemplarisch an einem oxidischen (Aerosil 380) und einem nitridischen Ionogel aus 3 Vol.-% Nanopartikel in EMI-TFSI dargestellt; die Abgrenzung zwischen linearem und nichtlinearem viskoelastischem Bereich ist mit Pfeilen gekennzeichnet.

Der Übergang in den nichtlinearen Bereich ist kontinuierlich. Die Grenze des LVBs ist als der Messpunkt definiert, an dem der Kurvenverlauf des Elastizitätsmoduls  $G'$  um 10% abgefallen ist, d.h. 10 % der Ruhestruktur zerstört wurde<sup>[114]</sup>. In Abbildung D1.2 ist der Grenzwert durch Pfeile hervorgehoben.

Bei Wiederholungsmessungen wurde festgestellt, dass sich die Netzwerkstruktur nitridischer Gele, die während des Amplitudentests teilweise zerstört wurde, innerhalb kürzester Zeit wieder rückbildet. Im Gegensatz dazu erfolgt der Aufbau der Gelstruktur in Gegenwart oxidischer Nanopartikel zeitversetzt; dieser Effekt wird als Thixotropie bezeichnet. Die oxidischen Teilchen, die durch äußere Krafteinwirkung vom Cluster getrennt wurden, müssen eine Agglomerationsbarriere überwinden, um die ursprünglichen Struktur wieder herzustellen. Diese Beobachtung ist ein Hinweis auf den Verlauf des Wechselwirkungspotentials zwischen zwei oxidischen Teilchen. Die berechneten Potentialkurven für oxidische oder nitridische Teilchen werden im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

Um die Netzwerkstabilität der oxidischen und nitridischen Proben zu vergleichen, werden in Abbildung D1.3 die Amplitudentests mehrerer Ionogele in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber wird nur der Realteil des Schubmoduls gegen die Schubspannung aufgetragen.



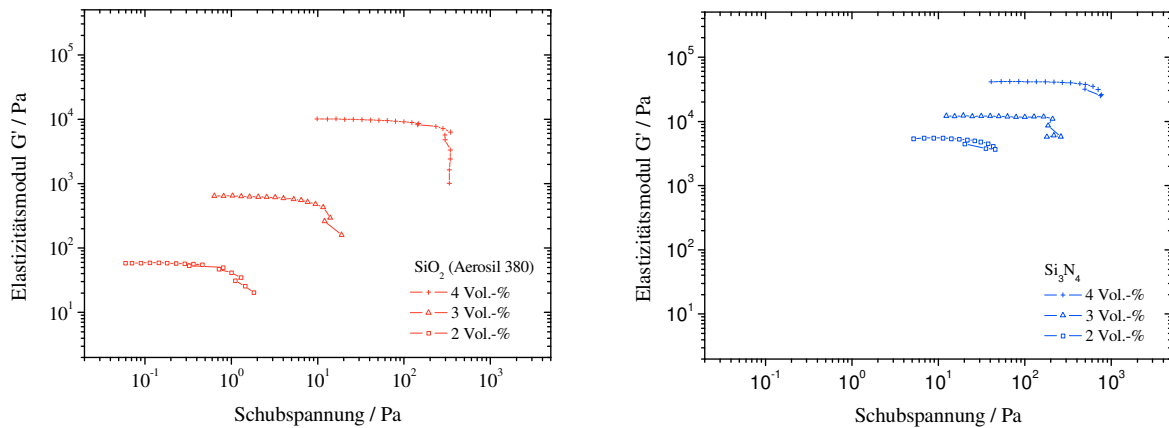


Abb. D1.3: Elastizitätsmodul  $G'$  der oxidischen (Aerosil 380) und nitridischen Ionogele in Abhängigkeit der Partikelkonzentration

Der Elastizitätsmodul ist ein Kriterium für die Härte eines Materials: Ist der Elastizitätsmodul kleiner als  $10^3$  Pa, wie im Fall der Ionogele aus 2 Vol.-% und 3 Vol.-% SiO<sub>2</sub> Partikeln, handelt es sich definitionsgemäß um weiche Gele<sup>[114]</sup>. Harte Gele besitzen einen Elastizitätsmodul bis  $10^6$  Pa; dies trifft auf die Dispersion mit 4 Vol.-% SiO<sub>2</sub> Partikeln und auf alle nitridischen Ionogele zu. Durch die Zugabe von Nanopartikeln können also die mechanischen Eigenschaften der Ionogele über 4 Größenordnungen gezielt eingestellt werden.

Um den Gelcharakter eines Ionogels genauer zu untersuchen, wurde die Viskoelastizität der Probe über einen möglichst großen Frequenzbereich bestimmt. Bei der Herstellung der Dispersionen war auffällig, dass sich große Partikel weniger gut zur Gelbildung eignen. Schon nach kurzer Zeit war bei manchen Ionogelen eine teilweise Trennung zwischen Flüssig- und Festanteil der Probe zu beobachten. In diesen Fällen sind wahrscheinlich die Partikelzwischenräume zu groß, um die IL zu immobilisieren. Mit Hilfe des Frequenztests (Abb. D1.4) kann die Lagerstabilität einer Probe untersucht werden. In diesem Experiment wird eine konstante Schubspannungsamplitude ( $\tau_0 = 1$  Pa) angelegt, die aus dem LVB der Probe ausgewählt wurde.

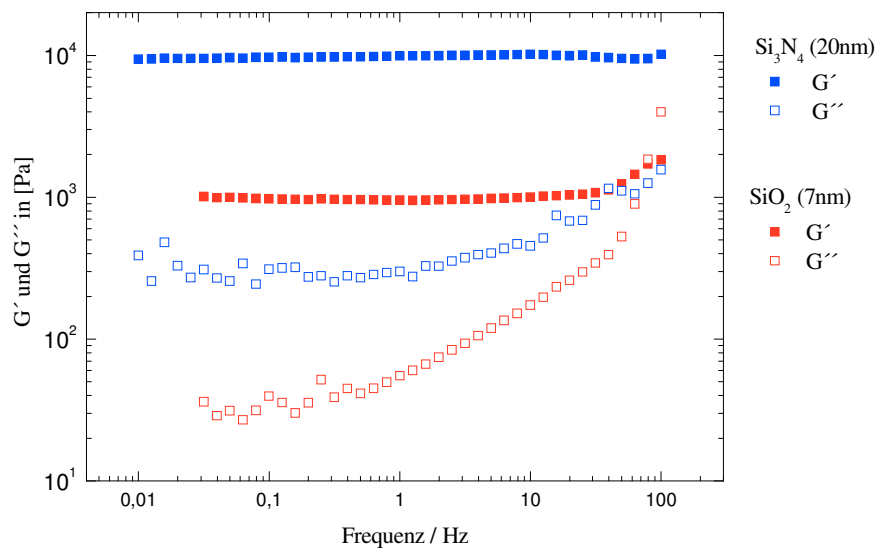


Abb. D1.4: Frequenztest (mit  $\tau_0 = 1$  Pa) an oxidischen (Aerosil 380) und nitridischen Ionogelen (Partikelgehalt je 3 Vol.-%). Das „Gelplateau“ ( $G' > G''$ ) ist ein charakteristisches Merkmal für das mechanische Verhalten eines Gels.

Bei der doppellogarithmischen Auftragung von Elastizitäts- und Viskositätsmodul gegen die Frequenz kann über die Lage der Größen  $G'$  und  $G''$  eine Aussage über die mechanischen Eigenschaften des Materials getroffen werden: Überwiegen bei den viskoelastischen Eigenschaften die viskosen gegenüber den elastischen Anteilen ( $G' < G''$ ), so verhält sich das Material wie eine Flüssigkeit. Wenn die Probe, wie im vorliegenden Fall, ein Elastizitätsmodul aufweist, das über den gesamten Frequenzbereich größer als der Viskositätsmodul ist, handelt es sich um ein Gel<sup>[114]</sup>. Ueno et al. fanden mit Hilfe des Frequenztests heraus, dass der Gelpunkt für oxidische Nanopartikel ( $R = 12$  nm) in EMI-TFSI bei einer Partikelkonzentration  $\phi > 2$  Vol.-% liegt<sup>[37]</sup>. In der vorliegenden Arbeit wurde daher das charakteristische Gelverhalten für die oxidischen und nitridischen Ionogele exemplarisch bei 3 Vol.-% Partikelgehalt nachgewiesen. Nach der Perkolationstheorie besitzt eine Dispersion erst dann Gelcharakter, wenn ein perkolierender Cluster existiert. Der Frequenztest erbrachte den Beweis, dass in den betrachteten IL-Systemen 3 Vol.-% Partikelgehalt ausreichen, um ein raumfüllendes Netzwerk auszubilden. Um Rückschlüsse auf den Agglomerationsprozess und somit auf die Form der Agglomerate zu ziehen, wurden die Ergebnisse des Amplitudentests (Abb. D1.3) genauer analysiert.

Die Änderung des Elastizitätsmoduls in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration  $\phi$  gibt einen Hinweis auf den Agglomerationsmechanismus. Buscall *et al.* zeigten<sup>[140]</sup>, dass für Gelnetzwerke aus sphärischen Nanopartikeln folgender Zusammenhang gilt:

$$G' \propto \phi^\mu \quad (\text{D1.1})$$

Für Netzwerke, die sich nach DLCA ausbilden, wurden Exponenten  $\mu = 3,5 \pm 0,2$  gefunden; RLCA-Strukturen ergaben  $\mu = 4,5 \pm 0,2$ . Für oxidische Ionogele wurde der RLCA-Wert in der Literatur bestätigt<sup>[37]</sup>. Diese Richtwerte sind jedoch nur für Gele oberhalb des Gelpunkts zu erwarten, d. h. wenn  $\phi > 2 \phi_{\text{gel}}$  (mit  $\phi_{\text{gel}}$  als Partikelkonzentration am Gelpunkt). In der Nähe des Gelpunkts vermuten die Autoren eine deutlich stärkere Abhängigkeit<sup>[140]</sup>. Diese Annahme soll anhand der oxidischen und nitridischen Gele (Abb. D1.5) geprüft werden.

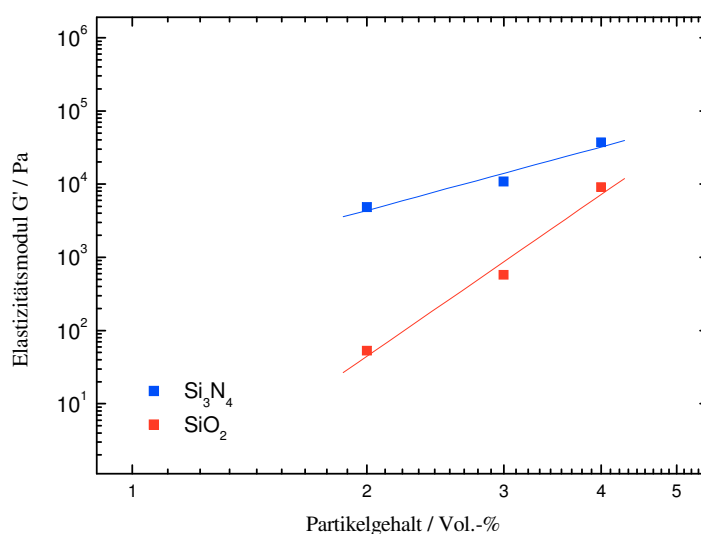


Abb. D1.5: Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Partikelkonzentration für oxidische und nitridische Ionogele.

Bei niedriger Partikelkonzentration weist die nitridische Netzwerkstruktur eine höhere Stabilität als die oxidische auf. Die oxidische Struktur zeigt jedoch eine stärkere Abhängigkeit von der Partikelkonzentration. Um den Gelpunkt wurde für die oxidischen Ionogele wie erwartet ein erhöhter Wert für den Exponenten bestimmt:  $\mu = 7,3$ . Der Elastizitätsmodul der nitridischen Gele zeigt jedoch eine deutlich geringere Abhängigkeit:  $\mu = 2,9$ . Diese extremen Unterschiede sprechen dafür, dass sich die Agglomerationsprozesse der beiden Systeme stark unterscheiden. Da sich die Clusterform nicht nur auf die Netzwerkstabilität sondern auch auf das Strömungsprofil der Flüssigkeit und damit die Leitfähigkeit der Ionogele auswirkt, wurde der Agglomerationsmechanismus in Ionogelen näher untersucht.

---

## 1.2. Agglomerationsprozess

Der Agglomerationsmechanismus beeinflusst die Form und die Ausdehnung der Partikelanhäufungen. Verläuft der Prozess reaktionslimitiert, bilden sich verzweigte, dicht gepackte Agglomerate, während bei diffusionslimitierter Agglomeration langkettige Gebilde entstehen. Welcher der beiden Mechanismen bevorzugt abläuft, kann für typische kolloidale Systeme mit Hilfe der DLVO-Theorie vorhergesagt werden (s. Kap. B2.3). Bei der Berechnung der interpartikulären Wechselwirkungen werden jedoch Annahmen getroffen, die nur für Suspensionen mit geringer Salzkonzentration gültig sind. Aus diesem Grund kann die DLVO-Theorie für Systeme mit IL als Dispersionsmedium nur als Abschätzung gewertet werden, die es nach Möglichkeit im Experiment zu überprüfen gilt.

Die kommerziell erhältlichen Nanopartikel, die in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, wurden mit Hilfe eines Sprühtrocknungsverfahrens (s. Kap. C2) hergestellt. Da diese Partikel schon während des Herstellungsprozesses Agglomerate bilden, können sie nicht als Primärpartikel in die IL eingebracht werden. Zur Untersuchung des Gelbildungsprozesses wurden daher monodisperse SiO<sub>2</sub>-Nanopartikel nasschemisch mit Hilfe der *Stöber-Synthese* (s. Kap. C2) hergestellt.

Nach der *Stöber-Synthese* wurden die Partikel durch Zentrifugieren und mehrmaliges Waschen aus der ethanolischen Stammlösung in Reinstwasser überführt. In der wässrigen Dispersion wurde die Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung (Abb. D1.6) bestimmt.

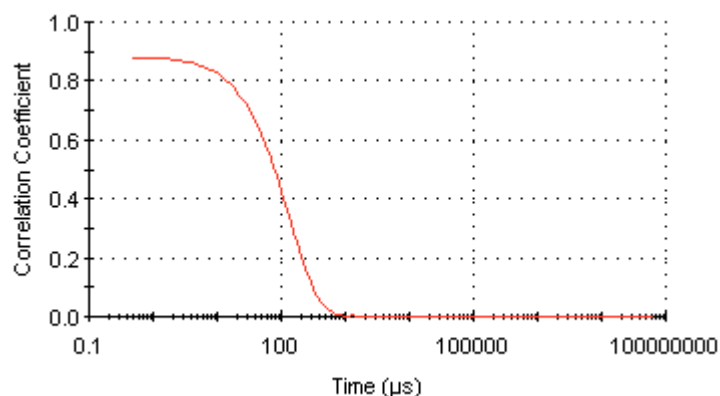


Abb. D1.6: Autokorrelationsfunktion der wässrigen *Stöber-Dispersion*

Anhand der stetig fallenden Autokorrelationsfunktion wird deutlich, dass die Messung durch keine markanten Fehlerquellen wie Luftblasen oder sedimentierende Partikel beeinträchtigt

wurde. Nach Umrechnung (s. Kap. B6.3) wird folgende Partikelgrößenverteilung (Abb. D1.7) erhalten:

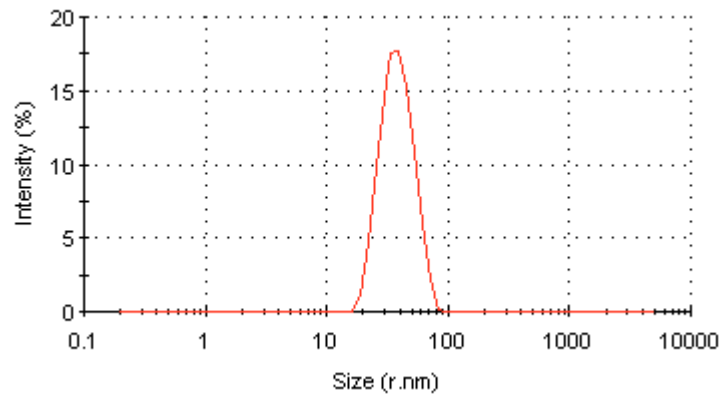


Abb. D1.7: Bestimmung der Partikelgröße mittels dynamischer Lichtstreuung; durchschnittlicher hydrodynamischer Radius der *Stöber-Partikel*:  $R = 36 \text{ nm}$

Die Partikelgrößenverteilung der *Stöber-Dispersion* ist relativ schmal. Das Peakmaximum, das den Durchschnittswert für den hydrodynamischen Radius eines *Stöber-Partikels* in Reinstwasser angibt, liegt bei ca. 36 nm. Um diesen Wert zu überprüfen, wurden 217 Partikel anhand von TEM-Aufnahmen (Abb. D1.8) ausgemessen. Über diese Anzahl gemittelt wurde ein durchschnittlicher Partikelradius von 29 nm erhalten. Diese gute Übereinstimmung bestätigt das Ergebnis der DLS-Messung. Für weitere Berechnungen wird der Partikelradius, der anhand der TEM-Aufnahmen bestimmt wurde, verwendet.

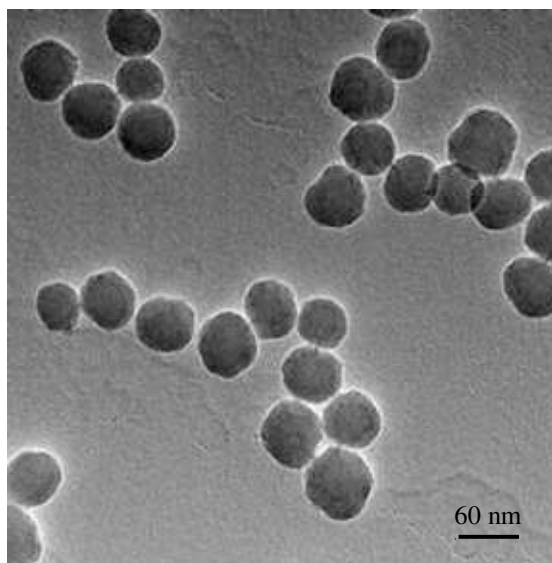


Abb. D1.8: TEM-Aufnahme der *Stöber-Partikel* (gemittelter Teilchenradius  $R = 29 \text{ nm}$ )

Mit Kenntnis der Partikelgröße können nun die Kräfte abgeschätzt werden, die zwischen zwei *Stöber-Partikeln* in EMI-TFSI wirken. Zur Berechnung der *Van-der-Waals-Kräfte* muss zunächst die *Hamaker-Konstante*  $A_{131}$  für  $\text{SiO}_2$ -Partikel in EMI-TFSI berechnet werden.

Um das unterschiedliche Verhalten der oxidischen und nitridischen Proben in Kap. D1.1 zu verstehen, werden in den theoretischen Betrachtungen sowohl  $\text{SiO}_2$  als auch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  berücksichtigt. Für die Interpretation späterer Experiment (Abb. D1.12) wurden auch die attraktiven Kräfte ethanolischer Systeme berechnet. In Tabelle D1.1 sind die für die Berechnung benötigten Literaturwerte aufgeführt.

Tabelle D1.1: Permittivität  $\epsilon$ , Brechungsindex  $n$  und Frequenz der Hauptabsorption  $\nu_e$  im UV-Bereich für die verwendeten Partikelmaterialien bzw. Dispersionsmedien<sup>[60,141]</sup>.

Material	$\epsilon$	$n$	$\nu_e$ ( $10^{15}$ Hz)
$\text{SiO}_2$ (amorph)	3,82	1,46	3,4
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (amorph)	7,4	1,99	2,5
Ethanol	24,3	1,36	
EMI-TFSI	12,3	1,42	

Die *Hamaker-Konstanten*, die sich nach der *Lifshitz-Theorie* (Gl. B.2.13) für ein System  $\text{SiO}_2(\text{amorph})/\text{Dispersionsmedium}/\text{SiO}_2(\text{amorph})$  bei  $20^\circ\text{C}$  ergeben, sind in Tabelle D1.2 zusammengefasst.

Tabelle D1.2: Nach der *Lifshitz-Theorie* berechnete *Hamaker-Konstante* für zwei identische Partikel (Medium 1), die über ein Dispersionsmedium 3 hinweg in Wechselwirkung treten.

Medium 1	Medium 3	$A_{131}$
$\text{SiO}_2$ (amorph)	Ethanol	$1,1 \cdot 10^{-20}$ J
	EMI-TFSI	$2,4 \cdot 10^{-21}$ J
$\text{Si}_3\text{N}_4$ (amorph)	Ethanol	$3,0 \cdot 10^{-19}$ J
	EMI-TFSI	$2,5 \cdot 10^{-19}$ J

Werden die stoffspezifische Größe  $A_{131}$  und der TEM-Partikelradius in die *Van-der-Waals-Gleichung* (Gl. B.2.9) eingesetzt, kann die Ortsabhängigkeit des Wechselwirkungspotentials für *Stöber-Partikel* berechnet werden. In Abbildung D1.9 wird der Unterschied zwischen

einer ethanolischen Dispersion und EMI-TFSI verdeutlicht. Der Anschaulichkeit halber wurde das *Van-der-Waals-Potential* auf die durchschnittliche kinetische Energie eines Teilchens normiert.

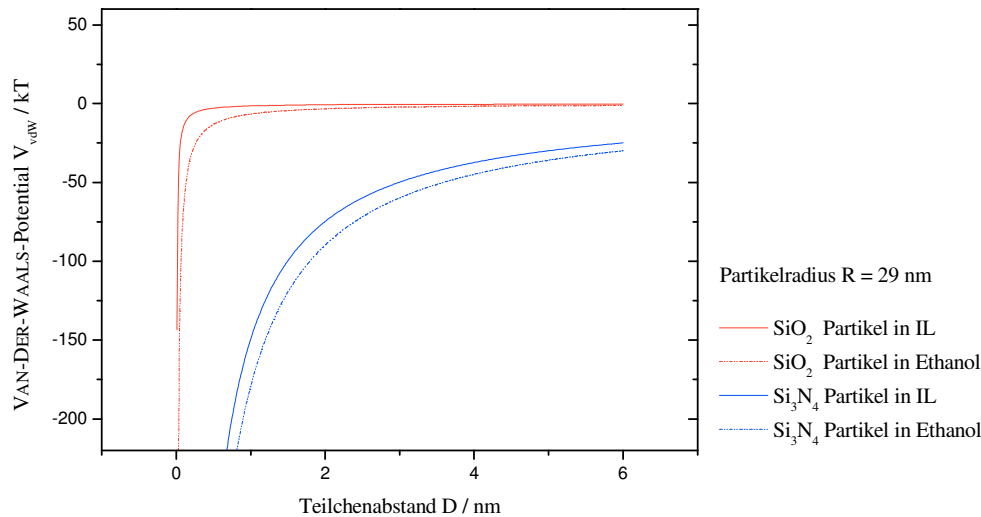


Abb. D1.9: *Van-der-Waals-Potential* in Abhängigkeit vom Teilchenabstand für Nanopartikel in EMI-TFSI (rot) bzw. eine wässrige Dispersion (blau).

Die attraktiven Kräfte zwischen Partikeln sind in EMI-TFSI schwächer als in einer ethanolischen Dispersion. Der Austausch dieser Dispersionsmedien wirkt sich jedoch nur gering auf die *Van-der-Waals-Kräfte* aus. Im Vergleich dazu zeigt die Verwendung unterschiedlicher Partikelmaterialien einen deutlich stärkeren Einfluss. Zwischen nitridischen Partikeln ist die Anziehungskraft größer als zwischen oxidischen Teilchen.

Neben der attraktiven *van-der-Waals-Kraft* wirkt auf die Teilchen einer Dispersion auch eine repulsive, elektrostatische Kraft. Um diese elektrostatische Abstoßung experimentell zu untersuchen, wurden Zetapotentialmessungen an kolloidalen Dispersionen durchgeführt. Das Zetapotential ist das Potential an der Scherebene eines Partikels. Die exakte Lage der Scherebene, d.h. der Abstand zwischen Partikeloberfläche und Scherebene, kann nicht physikalisch hergeleitet werden. Vielmehr ist das Zetapotential eine experimentelle Größe, durch die zwar keine Aussage über den Potentialverlauf im Elektrolyten getroffen werden kann, die aber einen Hinweis auf die elektrostatischen Kräfte in einer Dispersion liefert.

Das Zetapotential wurde mittels elektrophoretischer Lichtstreuung bestimmt, indem die elektrophoretische Mobilität  $\mu_E$  (Kap. B2.5.1) der Partikel gemessen wurde. Die elektrophoretische Mobilität verhält sich proportional zur Permittivität und umgekehrt

---

proportional zur Viskosität des Dispersionsmediums. Dieser physikalische Zusammenhang wirkt sich bei einer Messung in IL nachteilig aus. Die niedrige Permittivität und die hohe Viskosität von EMI-TFSI verringern die Empfindlichkeit der Messmethode. Erschwerend kommt hinzu, dass die Messküvette zu dick ist, um Temperaturänderungen schnell ausgleichen zu können. Die *Joulesche Wärme*, die aufgrund der hohen elektrischen Leitfähigkeit der IL entsteht, wird nur langsam abgeführt, so dass die *Brownsche Bewegung* der Teilchen durch den zusätzlichen Energieeintrag überlagert wird. Aus diesen Gründen verhindern die physikalischen Eigenschaften von EMI-TFSI eine verlässliche Interpretation der Messergebnisse.

Statt die Messungen in EMI-TFSI durchzuführen, wurde das Zetapotential der *Stöber-Partikel* in einer ethanolischen Lösung in Abhängigkeit von der EMI-TFSI Konzentration untersucht (Abb. D1.10). Der Konzentrationsbereich dieser Messreihen ist dabei durch die Löslichkeit des Salzes in Ethanol begrenzt. Als Lösungsmittel wäre Acetonitril besser geeignet, da EMI-TFSI in Acetonitril uneingeschränkt löslich ist. Da es jedoch das Küvettenmaterial Polycarbonat angreift, konnte es nicht verwendet werden.

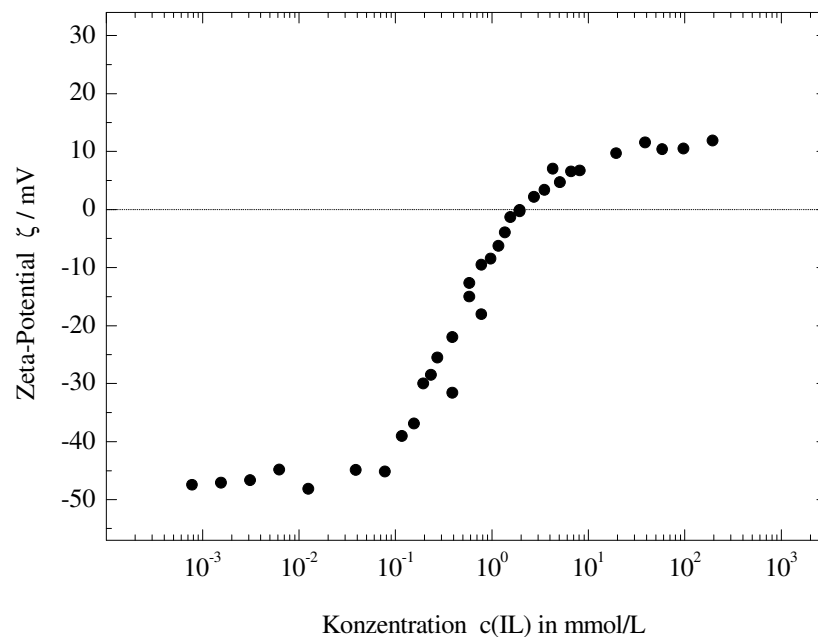


Abb. D1.10: Elektrophoretische Lichtstreuung an monodispersen *Stöber-Partikeln* (Radius  $R = 29$  nm) in einer ethanolischen Lösung in Abhängigkeit der Salzkonzentration (EMI-TFSI)



Es ist bekannt, dass die Silangruppen auf der Oberfläche eines SiO<sub>2</sub>-Partikels in wässrigem und organischem Lösungsmittel dissoziieren und dadurch ein negativgeladenes Partikel entsteht<sup>[141]</sup>. Für *Stöber-Partikel* in reinem Ethanol wurde ein Zetapotential von -47 mV gemessen. Bei diesem Wert ist im Kurvenverlauf der Konzentrationsabhängigkeit zunächst ein Plateau zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass die zugeführte Menge an EMI-TFSI noch zu gering ist, um die Oberflächenladung des *Stöber-Partikels* abzuschirmen. Erst ab einer Konzentration von ca. 0,1 mmol/L tritt eine deutliche Änderung ein: Das Zetapotential steigt mit zunehmender Salzkonzentration stark an. Mit Hilfe der zusätzlich eingebrachten Ionen wird die Ladung besser abgeschirmt. Bei hohen Salzkonzentrationen bildet sich im Bereich positiver Zetapotenziale ein Plateau aus. Diese Ladungsumkehrung wird als Überkompensation bezeichnet (*overscreening effect*). Die negative Ladung der Partikeloberfläche wird dabei durch die Ionen in der elektrochemischen Doppelschicht „überabgeschirmt“, so dass das Partikel nach außen hin positiv geladen erscheint.

Für Dispersionen mit geringer Salzkonzentration kann der Potentialverlauf der elektrochemischen Doppelschicht mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Gleichung* berechnet werden (s. Kap. B2.2.1). Bei Proben mit geringer Ionenstärke, also auch bei stark verdünnten ILs, fällt das Potential an der geladenen Partikeloberfläche sehr langsam ab. Dies ist eine Voraussetzung dafür, dass das Potential der diffusen Doppelschicht  $\varphi_d$  näherungsweise mit dem experimentell ermittelten Zetapotential gleichgesetzt werden kann. Die geringe Potentialänderung gewährleistet, dass durch die ungenaue Ortsangabe der Scherebene kein signifikanter Fehler entsteht.

Mit steigender Salzkonzentration fällt das Potential an der Partikeloberfläche stärker ab: Je höher die Ionenkonzentration der Lösung ist, desto besser kann die Partikelladung abgeschirmt werden. Mit dieser qualitativen Aussage kann in der Zetapotentialkurve (Abb. D1.10) die Abnahme des Zetapotentials mit steigender Salzkonzentration (im Bereich  $c = 0,1$  mmol bis  $c = 2,0$  mmol) erklärt werden. Die Näherung  $\zeta \approx \varphi_0$  ist jedoch nur für verdünnte Proben sinnvoll. Eine quantitative Aussage über den gesamten Konzentrationsbereich ist daher nicht möglich.

Der Effekt der Überkompensation kann daher nicht mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Theorie* erklärt werden. Dieses Phänomen der Ladungsumkehrung ist aber für SiO<sub>2</sub>-Partikeln aus pH-Wert abhängigen Messungen bekannt<sup>[141]</sup>. Im alkalischen Bereich sind die Silangruppen auf der Partikeloberfläche teilweise deprotoniert, woraus sich ein negatives Zetapotential ergibt. Mit steigender Protonenkonzentration wird die negative Ladung zunehmend

---

abgeschirmt, so dass das negative Zetapotential gegen Null geht. Der Messwert, an dem die effektive Partikelladung vollkommen abgeschirmt wird, nennt sich *point of zero charge*<sup>[141]</sup>. Wird der Lösung weiterhin Säure zugeführt, findet eine Ladungsumkehr statt. Im stark sauren Bereich liegen die Silangruppen der Partikeloberfläche protoniert vor und weisen eine positive Ladung (und damit ein positives Zetapotential) auf. Der gleiche Trend ist im Abbildung D1.10 zu beobachten. Die anfangs negativ geladenen Teilchen erscheinen mit zunehmender Ionenkonzentration ( $\text{EMI}^+$  und TFSI<sup>-</sup>) weniger negativ geladen, dann ungeladen und schließlich positiv geladen.

Die Abschirmung der Partikelladung in reiner IL wurde noch nicht eindeutig geklärt. In MC-Simulationen wurde für den Potentialverlauf an einer  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche eine abnehmende oszillierende Kurve ermittelt<sup>[142]</sup> (s. Kap. B2.4). Die Struktur der elektrochemischen Doppelschicht wird durch die Zusammensetzung der IL bestimmt, da die interionischen Kräfte der IL stärker als deren Wechselwirkung mit der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche sind. Unterscheiden sich Kation und Anion in ihrer Größe bzw. Geometrie, kann dies zu einer verzerrten Ladungsverteilung und einem Überkompensationseffekt führen.

Für die Messreihe in Abbildung D1.10 wurden die Dispersionen kurz vor dem Befüllen der Küvette frisch angesetzt. Nach der Messung der elektrophoretischen Mobilität einer Probe wurde mittels dynamischer Lichtstreuung der hydrodynamische Radius der dispergierten Teilchen bestimmt. Beide Messungen erfolgten in der gleichen Messküvette und im zeitlichen Abstand weniger Minuten. Diese zeitliche Komponente ist für die Interpretation der Teilchengrößenbestimmung bedeutsam. In Diagramm D1.11 werden die Ergebnisse der beiden Lichtstreuexperimente dargestellt.

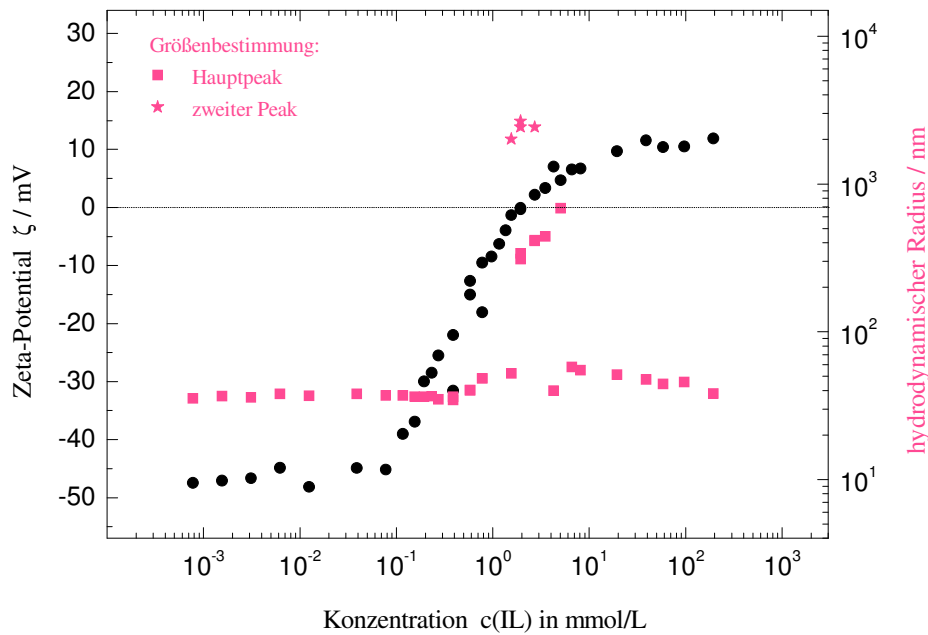


Abb. D1.11: Elektrophoretische und dynamische Lichtstreuung an monodispersen *Stöber-Partikeln* (gemittelter Radius der Primärpartikel  $R = 29 \text{ nm}$ ) in einer ethanolischen Lösung in Abhängigkeit der EMI-TFSI Konzentration; teilweise eine bimodale Partikelgrößenverteilung mit Haupt- und Nebenpeak.

Das Zetapotential wird in der Praxis oft als Indikator für die Stabilität einer Dispersion verwendet, da diese experimentelle Größe die elektrostatischen Kräfte zwischen Teilchen einer Suspension widerspiegelt. Bei niedrigeren Konzentrationen an EMI-TFSI ( $c \leq 0,08 \text{ mmol/L}$ ) ist die Dispersion aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der stark negativ geladenen Teilchen stabil. Die kinetische Energie der Partikel reicht nicht aus, um die Agglomerationsbarriere zu überwinden. Die Partikel liegen monodispers vor. Mit steigendem Zetapotential verringert sich jedoch die elektrostatische Abstoßung und damit die Energiebarriere, die die Partikel an der Agglomeration hindert. Eine Dispersion mit Partikeln, deren Zetapotential  $|\zeta| < \pm 15 \text{ mV}$  ist, gilt im Allgemeinen als instabil, da die Abstoßung zwischen diesen Teilchen so gering ist, dass sie innerhalb eines absehbaren Zeitraums agglomerieren. Dieser Trend zeichnet sich auch in Abbildung D1.11 ab. Die durchschnittliche Teilchengröße ist ab  $c = 0,8 \text{ mmol/L}$  etwas erhöht und weicht mit steigender Konzentration stark vom hydrodynamischen Radius eines Primärpartikels ab. Dies ist ein Anzeichen dafür, dass die kritische Koagulationskonzentration (*critical coagulation concentration, ccc*) erreicht ist. Die Partikelladung wird durch die Ionen so gut abgeschirmt, dass die Dispersion instabil wird und die Partikel zur Agglomeration neigen. An den frisch hergestellten Proben ist ein

deutlicher Unterschied zwischen zeitlich verzögerter und sofort einsetzender Agglomeration zu erkennen. Die drastische Änderung der Partikelgröße bei der Konzentration  $c = 1,5 \text{ mmol/L}$  deutet auf einen Wechsel in der Agglomerationskinetik von RLCA zu DLCA hin. Bei höherer EMI-TFSI Konzentration scheint die Dispersion durch die Überkompensation der Partikelladung zunehmend stabilisiert zu werden.

Die Messreihe lässt sich anhand des Agglomerationsverhaltens in drei markante Bereiche unterteilen: den Abschnitt der stabilen Dispersion (mit  $|\xi| > 15 \text{ mV}$ ) und in die Bereiche der reaktionslimitierten und der diffusionslimitierten Agglomeration (RLCA mit  $5 \text{ mV} < |\xi| < 15 \text{ mV}$  bzw. DLCA mit  $|\xi| < 5 \text{ mV}$ ). In Tabelle D1.3 sind drei Proben unterschiedlicher Konzentration hervorgehoben, die jeweils einen der genannten Bereiche repräsentieren. Für diese Dispersionen wird das experimentell ermittelte Zetapotential zusammen mit der berechneten *Debye-Länge* aufgelistet.

Tabelle D1.3: *Debye-Länge*  $\lambda_D$  und Zetapotential  $\zeta$  in Abhängigkeit zur EMI-TFSI Konzentration.

<b>c(EMI-TFSI)</b>	<b><math>\lambda_D / \text{nm}</math></b>	<b><math>\zeta / \text{mV}</math></b>
$1,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$	133	- 47
$1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$	3,85	0
$1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$	1,22	+ 10

Um den Einfluss des Zetapotentials auf die Agglomerationskinetik zu veranschaulichen, wurde das Wechselwirkungspotential  $V(D)$  der drei Suspensionen nach der DLVO-Theorie (Gl. B2.51) berechnet. In Abbildung D1.12 ist das Gesamtpotential, normiert auf die durchschnittliche kinetische Energie eines Teilchens, gegen den Abstand  $D$  der Partikeloberflächen aufgetragen.

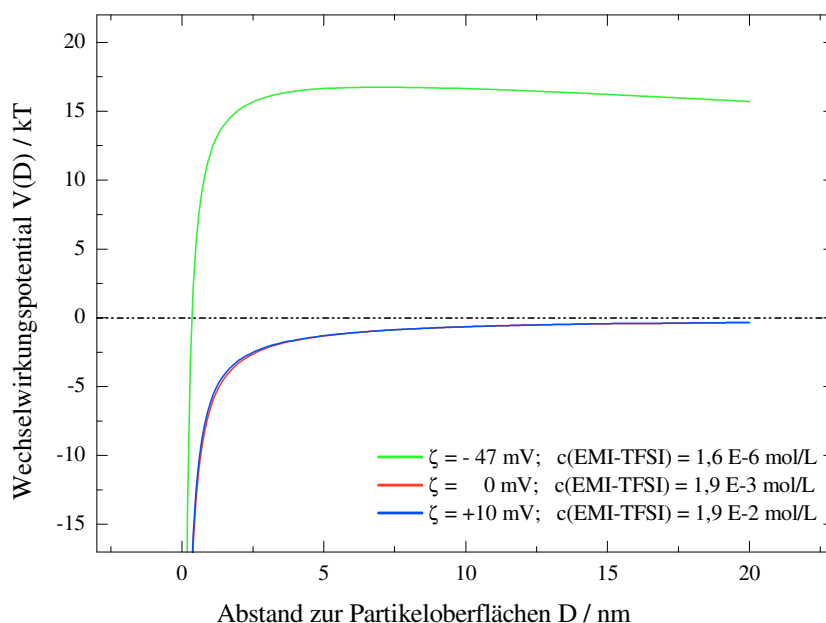


Abb. D1.12: Einfluss des Zetapotentials auf die Agglomerationskinetik; DLVO-Kurven ausgesuchter Proben der Messreihe D1.11: Ethanolische Dispersionen mit *Stöber-Partikeln* bei verschiedenen EMI-TFSI Konzentrationen (s. Tab. D3); Teilchenradius  $R = 29 \text{ nm}$  *Hamaker-Konstante*  $A_{131} = 1,1 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ , Oberflächenpotential  $\varphi_0 = \zeta$

Das Wechselwirkungspotential der Partikel mit einem Zetapotential  $\zeta = -47 \text{ mV}$  ist aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen stark negativ geladenen Teilchen über den gesamten Abstandsbereich so hoch, dass die durchschnittliche kinetische Energie ( $kT$ ) eines Partikels nicht ausreicht, um sich einem anderen anzunähern. Die Agglomeration der Partikel ist folglich kinetisch gehemmt. Diese Berechnung ist die Erklärung für das Plateau in Abbildung D1.11, das anzeigt, dass die *Stöber-Partikel* in Dispersionen mit niedriger Salzkonzentration monodispers vorliegen.

Im Vergleich dazu repräsentieren die DLVO-Kurven der beiden anderen Proben (Abb. D1.12) instabile Dispersionen, deren Agglomeration nach dem DLCA-Mechanismus verläuft. Die *Van-der-Waals-Anziehung* überwiegt die schwache elektrostatische Abstoßung, so dass das Wechselwirkungspotential über die gesamte Entfernung  $V(D) < 0$  ist. Der Kurvenverlauf dieser beiden Beispiele ist annähernd identisch, nur die Anziehungskräfte der  $\zeta = 0 \text{ mV}$ -Probe sind geringfügig stärker auf kurzer Distanz. Nach der DLVO-Theorie müssen weder die Partikel mit  $\zeta = 0 \text{ mV}$  noch die mit  $\zeta = 8 \text{ mV}$  eine Energiebarriere überwinden, um zu agglomerieren. Die Partikel dieser beiden Dispersionen bleiben theoretisch sofort aneinander

---

haften, sobald sie sich treffen. Aber experimentell (Abb. D1.11) zeigt die Probe mit dem Zetapotential  $\zeta = 8 \text{ mV}$  ein RLCA-Verhalten. Diese Abweichung zwischen Theorie und Praxis ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die DLVO-Theorie nicht ausreicht, um den Agglomerationsprozess der *Stöber-Partikel* in EMI-TFSI Lösungen vorherzusagen.

Das Zetapotential in Abhängigkeit von der EMI-TFSI Konzentration gewährt nur einen kleinen Einblick in ein disperses IL-System. Aus den oben erwähnten Gründen kann das Zetapotential für Partikel in reinem EMI-TFSI nicht bestimmt werden. Die Alternative, die Änderung der Partikelgröße in reiner IL zeitabhängig zu messen, um von der Kinetik auf den Agglomerationsmechanismus zu schließen, war ebenfalls nicht möglich. Die Schwierigkeit liegt darin, die Monodispersität der *Stöber-Partikel* während des Trocknens zu erhalten. Die Nanopartikel konnten nur erfolgreich als Suspension (z.B. monodisperse Partikel in Ethanol) in die IL eingebracht werden. Bei dieser Vorgehensweise entsteht für kurze Zeit eine Dispersion mit hoher Salzkonzentration (EMI-TFSI), bevor das Lösungsmittel (Ethanol) entfernt werden kann. Diese Probenvorgeschichte ist für die Interpretation der folgenden Abbildungen zu beachten.

Zusätzlich zu den elektrophoretischen Experimenten wurden TEM-Aufnahmen der drei repräsentativen Proben (s. Tabelle D3) erstellt. Diese Aufnahmen lassen Rückschlüsse auf die Agglomerationskinetik zu. Der Mechanismus kann aber nicht direkt an der fraktalen Dimension der Agglomerate abgelesen werden, da die räumliche Anordnung der Partikel durch die Probenpräparation beeinflusst wurde: Bei der Vorbereitung von TEM-Proben muss eine sehr dünne Schicht erzeugt werden, damit der Elektronenstrahl die Probe durchdringen kann; außerdem wird die Probe in ein Ultrahochvakuum eingeführt und darf deshalb keine leichtflüchtigen Bestandteile enthalten. Um diese Bedingungen zu gewährleisten, wurde der Objektträger zunächst auf ein Filterpapier gelegt, bevor er mit einem Tropfen ethanolischer Dispersion benetzt wurde. Die überschüssige Flüssigkeit wurde teilweise durch das Filterpapier aufgesaugt. Das restliche Lösungsmittel wurde im Vakuum der Vorkammer des Elektronenmikroskops entfernt, so dass auf dem Objektträger nur die *Stöber-Partikel* und die geringe Menge an EMI-TFSI, die für die Zetapotentialmessung in die ethanolische Dispersion eingebracht worden war, zurückblieben.

In Abbildung D1.13 werden TEM-Aufnahmen der Dispersion gezeigt, deren Partikel vor der Entfernung des Ethanol ein Zetapotential von  $\zeta = -47 \text{ mV}$  aufwiesen. Aufgrund der hohen elektrostatischen Abstoßung lagen die Partikel bis zur Benetzung des Objektträgers als

monodisperse Teilchen in der Dispersion vor. Die Partikelanordnung auf der TEM-Aufnahme wurde folglich nicht durch eine Agglomerationsvorgeschichte verfälscht.

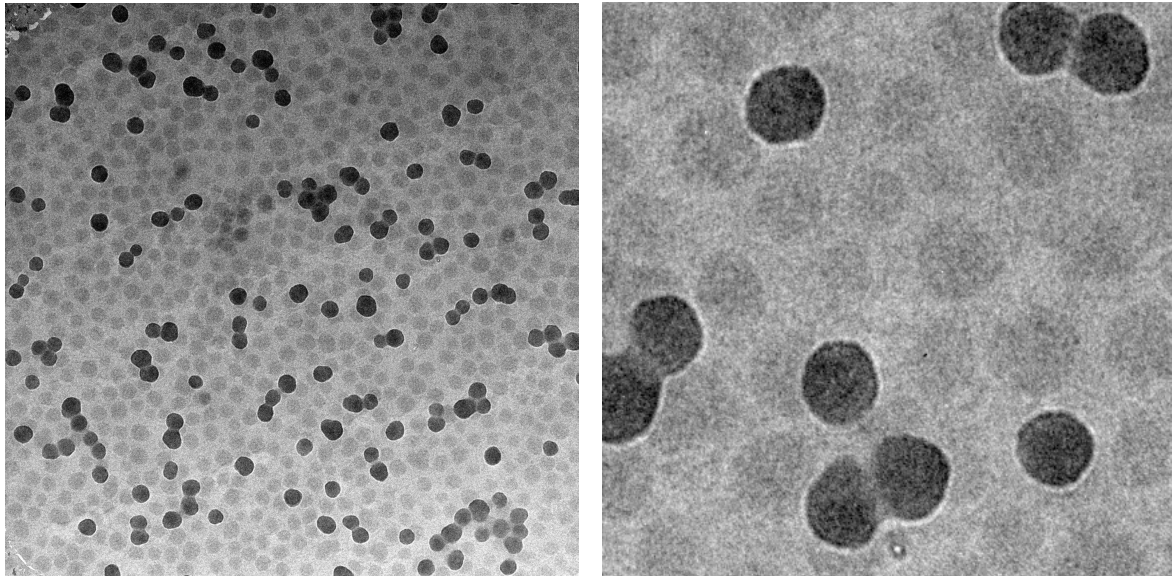


Abb. D1.13: TEM-Aufnahme einer Probe für Zetapotentialmessungen: *Stöber-Partikel* in ethanolischer EMI-TFSI Lösung mit einem Zetapotential von  $\zeta = -47$  mV

Auf den TEM-Bildern D1.13 ist eine durchgehende Schicht Nanopartikel zu sehen. Die Partikel haben sich wahrscheinlich während der Probenpräparation an einer Stelle des Objektträgers aufkonzentriert, als der Probe stetig mehr und mehr Lösungsmittel entzogen wurde. Die Fokussierung der unteren Monolage ist erschwert, da sie mit einer Schicht IL überzogen ist, die den Elektronenstrahl streut. Trotzdem ist in der Vergrößerung (rechts) deutlich zu erkennen, dass sich die Teilchen zwar in unmittelbarer Nähe von einander aufhalten, aber immer einen Mindestabstand von ca. 10 nm wahren.

In Abbildung D1.14 ist die Probe mit  $\zeta = 0$  mV abgebildet. In einer Dispersion mit  $\zeta = 0$  mV herrschen zwischen den Teilchen keinerlei Abstoßungskräfte. Die Partikel agglomerieren nach dem DLCA-Mechanismus und bilden Agglomerate mit einer fraktalen Dimension<sup>[81 b]</sup> von ca. 2,1. Diese DLCA-Agglomerate sollten langkettig sein, da die Partikel sofort haften bleiben, sobald sie auf einen Stoßpartner treffen. Mit der Zeit können DLCA-Agglomerate zwar altern und sich zu energetisch günstigeren RLCA-Agglomeraten verdichten, trotzdem ist die fraktale Dimension auf dem vorliegenden TEM-Bild deutlich höher als zu erwarten.

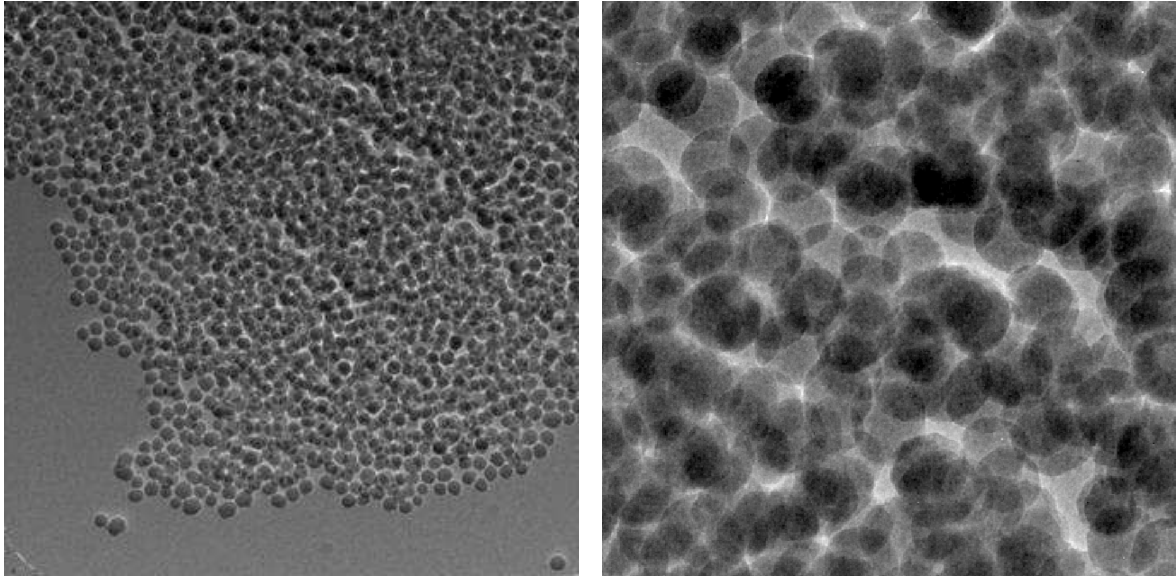


Abb. D1.14: TEM-Aufnahme einer Probe für Zetapotentialmessungen: *Stöber-Partikel* in ethanolischer EMI-TFSI Lösung mit einem Zetapotential von  $\zeta = 0$  mV

Im Unterschied zur Abbildung D1.13 sind die Partikel in dieser TEM-Aufnahme (D1.14) nicht als Monolage angeordnet sondern vielschichtig angehäuft. Diese Verdichtung ist wahrscheinlich während der Probenvorbereitung auf dem TEM-Objektträger entstanden, als das Lösungsmittel vom Filterpapier aufgesaugt wurde. Da die Auswirkung der Vorgeschichte ungeklärt ist, bieten diese TEM-Aufnahmen keinen Aufschluss über die Agglomerationskinetik monodisperser Nanopartikel in reiner IL.

In Abbildung D1.15 wird das TEM-Bild der Probe  $\zeta = 10$  mV dargestellt. Nach der DLVO-Theorie sollten die Partikel dieser Dispersion nach dem DLCA-Mechanismus agglomerieren (Abb. D1.13). Im Diagramm der Zetapotentialmessungen (Abb. D1.11) wird aber am Kurvenverlauf des hydrodynamischen Radius' deutlich, dass die Teilchen der  $\zeta = 0$  mV Dispersion schneller agglomerieren als die Partikel der  $\zeta = 10$  mV Probe. Der zeitlich versetzte Verlauf deutet auf eine reaktionslimitierte Agglomeration hin.



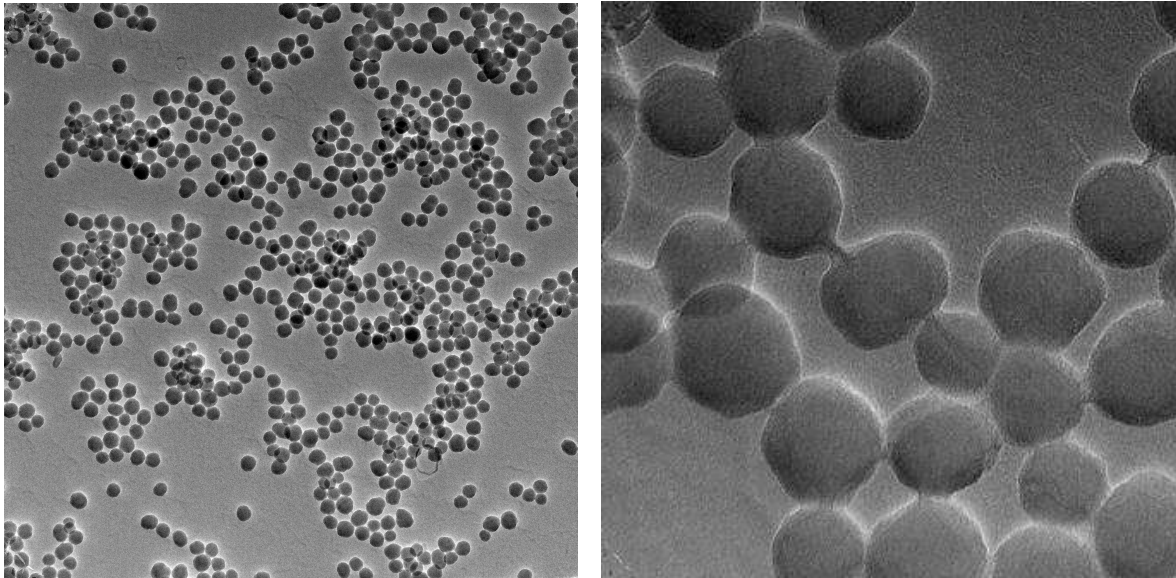


Abb. D1.15: Zwei TEM-Aufnahmen einer Probe für Zetapotentialmessungen: *Stöber-Partikel* in ethanolischer EMI-TFSI Lösung mit einem Zetapotential von  $\zeta = + 10$  mV

Im Gegensatz zur Partikelanordnung der  $\zeta = 0$  mV Probe sind die Teilchen auf den TEM-Aufnahmen der  $\zeta = 10$  mV Dispersion relativ homogen über den gesamten Objektträger als lückenhafte Monolage verteilt. Diese Struktur ist ein Hinweis darauf, dass die Partikel trotz der geringen effektiven Partikelladung verzögert agglomerieren (RLCA). Es gibt zwei mögliche Erklärung dafür, dass die Partikel trotz mangelnder elektrostatischer Abstoßung nicht nach DLCA agglomerieren: (1) Die Agglomeration ist sterisch gehindert durch koordinierte oder spezifisch adsorbierte Ionen an der Oberfläche; oder (2) repulsive Solvatationskräfte an der Grenzfläche flüssig/fest überwiegen die attraktiven *Van-der-Waals-Kräfte* auf kurzer Distanz<sup>[46,143]</sup>.

Darüber hinaus ist auf den TEM-Aufnahmen (Abb. D1.13 - D1.15) auffällig, dass die Agglomerate zweidimensional ausgerichtet sind. Diese Beobachtung widerspricht der DLVO-Theorie, nach der sich zwei agglomerierte Partikel in einer so tiefen Potentialmulde befinden, dass eine Bindungsöffnung äußerst unwahrscheinlich ist. Dass sich die Partikelanordnung während der Probenpräparation dem Objektträger anpassen kann, beweist, dass die Bindungen zwischen den Partikeln reversibel sind. Eine mögliche Erklärung dafür sind die bis zu 10 nm dicken IL-Brücken, die in der Vergrößerung (Abb. D1.15; rechts) an den Verknüpfungspunkten der Partikel zu erkennen sind. Eine solche Schicht kann als Abstandhalter zwischen den Partikeln fungieren und eine irreversible Bindung verhindern.

Aus den Lichtstreuexperimenten und den TEM-Aufnahmen können folgende Rückschlüsse auf das Agglomerationsverhalten von monodispersen Nanopartikeln in EMI-TFSI gezogen werden:

Die Zetapotentialkurve in Abbildung D1.10 zeigt, dass die Partikelladung bei hohen Salzkonzentrationen überkompensiert wird. Bei weiterer Zugabe von EMI-TFSI erweist sich das Zetapotential als konzentrationsunabhängig:  $\zeta \approx 10$  mV. Der konstante Wert deutet an, dass sich ab dieser Konzentration die Doppelschichtstruktur an der Partikeloberfläche trotz steigendem EMI-TFSI Gehalt in der Dispersion kaum ändert. Diese Beobachtung legt nahe, dass sich das Ergebnis auch auf ein System reiner IL übertragen lässt. SiO<sub>2</sub>-Partikel sollten demzufolge in EMI-TFSI nach RLCA agglomerieren.

Der Überkompensationseffekt lässt sich jedoch nicht mit Hilfe der *Poisson-Boltzmann-Theorie* erklären und auch das RLCA-Verhalten kann nicht durch die DLVO-Theorie, die auf der *Poisson-Boltzmann-Theorie* basiert, bestätigt werden. Da diese Theorien überdies nur für geringe Salzkonzentrationen gültig sind (Kap. B2.2.5), können sie nicht auf Partikel in einer IL übertragen werden.

Für den Potentialverlauf an der Grenzfläche Partikel/IL erhielten Bovio<sup>[142]</sup> *et al.* mit Hilfe von MC-Simulationen eine oszillierende Abklingkurve der Dicke 25 Å. In dieser Schicht nahe der Oberfläche liegt die IL in alternierenden Monolagen aus Anionen und Kationen vor (s. Kap. B2.4). Mit Hilfe eines Oberflächenkraftmessgeräts (*surface force apparatus*, SFA) konnte Perkin<sup>[62,63]</sup> *et al.* die Wechselwirkungskräfte messen, die zwischen zwei Glimmerplatten wirken, wenn diese in IL aufeinander zu bewegt werden.

Da die Partikelladung in einer Lösung mit hoher Ionenkonzentration stark abgeschirmt wird, ist die elektrostatische Kraft in IL-Dispersionen zu vernachlässigen. Auf kurzen Abständen dominieren stattdessen die Solvatationspotential  $V_{\text{sol}}^{\text{[46]}}$  und das *Van-der-Waals-Potential*.

$$V_{\text{sol}}(D) \approx -kT\rho_{\text{bulk}} \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot D}{L_1}\right) \cdot \exp\left(-\frac{D}{L_1}\right) \quad (\text{D1.2})$$

hier steht  $\rho_{\text{bulk}}$  für die Dichte der Flüssigkeit in unendlicher Entfernung zur Oberfläche, die über den gemittelten Ionendurchmesser  $L_1$  berechnet werden kann:

$$\rho_{\text{bulk}} \approx \frac{\sqrt{2}}{(L_1)^3} \quad (\text{D1.3})$$

Analog zur DLVO-Theorie kann das Wechselwirkungspotential zwischen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln in EMI-TFSI als Summe der attraktiven und repulsiven Kräfte berechnet werden. Aus Solvatationspotential (Gl. D1.1) und *Van-der-Waals-Potential* (Gl. B2.9) ergibt sich für die Gesamtwechselwirkung:

$$V_{\text{gesamt}}(D) = -kT\rho_{\text{bulk}} \cdot \cos\left(\frac{2\pi \cdot D}{L_1}\right) \cdot \exp\left(-\frac{D}{L_1}\right) - \frac{A_{131} \cdot R}{12 \cdot D} \quad (\text{D1.4})$$

In Abbildung D1.16 wird das Wechselwirkungspotential, normiert auf die durchschnittliche kinetische Energie eines Teilchens, gegen den Abstand der Partikeloberflächen aufgetragen. Zur Berechnung werden die Werte eines *Stöber-Ionogels* verwendet: Als Partikelgröße wird  $R = 29 \text{ nm}$  eingesetzt und für den gemittelten Ionendurchmesser  $L_1 = 0,5 \text{ nm}$ , wobei  $\text{EMI}^+$  und TFSI näherungsweise als gleich groß betrachtet werden.

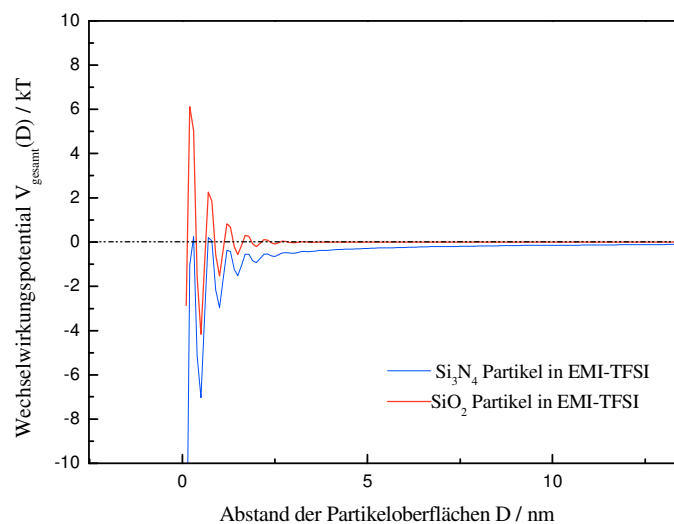


Abb. D1.16: Das Wechselwirkungspotential zwischen zwei sich annähernden  $\text{SiO}_2$ - (rot) bzw.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Partikeln (blau) in EMI-TFSI; unter Berücksichtigung der Solvatations- und *Van-der-Waals-Kräfte*.

Nach dem Potentialverlauf dieses Modells müssen die *Stöber-Partikel* mehrere Energiebarrieren überwinden, bevor die Partikeloberflächen in direkten Kontakt miteinander kommen. Dies entspricht einer komplexeren Variante reaktionslimitierter Agglomeration.

In Abbildung D1.11 wurde für die Dispersion mit dem höchsten EMI-TFSI Konzentration bereits eine reaktionskontrollierter Agglomeration experimentell nachgewiesen. Die TEM-Aufnahmen dieser Probe (Abb. D1.15) zeigen zudem, dass sich die Partikeloberflächen nicht berühren, sondern in einem Abstand von ca. 10 nm angeordnet und über IL-Brücken

---

verbunden sind. Dies ist eine weitere Übereinstimmung mit dem in Abbildung D1.16 dargestellten Modell. Nach dem Modell in Abbildung D1.16 ist die IL zwischen zwei *Stöber-Partikeln* ab einer Entfernung von ca. 3 nm stark strukturiert und zunächst durch das oszillierende Solvatationspotential dominiert.

Mit Hilfe des Modells (Gl. D1.4) können darüber hinaus die Beobachtungen während der rheologischen Experimente (s. Kap. D1.1) erklärt werden. Die oxidischen Ionogele zeigten ein thixotropes Verhalten, das belegt, dass interpartikuläre Bindungen bei erhöhter Scherbelastung zerstört und erst nach zeitlicher Verzögerung wieder geknüpft werden können. Dieser Effekt tritt aber nicht bei den nitridischen Ionogelen auf. Der Unterschied im mechanischen Verhalten der Gele kann auf den Einfluss der *Van-der-Waals-Anziehung* zurückgeführt werden. Im Vergleich zu nitridischen Teilchen sind die *Van-der-Waals-Kräfte* zwischen oxidischen Partikeln schwächer ausgeprägt (s. Abb. D1.9). In nitridischen Dispersionen ist der anziehende Effekt so stark, dass der oszillierende Anteil der Solvatationsenergie überdeckt wird und das Wechselwirkungspotential der nitridischen Partikel stattdessen über den gesamten Abstandsbereich stetig abnimmt. Im Gegensatz zu den thixotropen Proben reicht bei den nitridischen Ionogelen die mechanische Energie nicht aus, um die interpartikulären Bindungen zu brechen.

Im Kapitel D2 untersucht, ob die strukturierte Ionenschicht in nächster Nähe zur Partikeloberfläche immobilisiert ist oder weiterhin uneingeschränkt zur Leitfähigkeit des Ionogels beiträgt.

## 2. Ionenleitfähigkeit

In diesem Kapitel wird betrachtet, wie sich die Zugabe von Nanopartikeln auf die ionische Leitfähigkeit auswirkt. Da die spezifische Leitfähigkeit von der Anzahl und der Beweglichkeit der mobilen Ionen abhängt, wird sie durch die Viskositätsänderung (Kap. D1.1) und die Wechselwirkungen der Ionen mit der Grenzfläche flüssig/fest beeinflusst. Um festzustellen, welche Ionen bevorzugt mit den funktionellen Gruppen der Partikeloberfläche interagieren und welchen Einfluss dies auf deren Diffusionskoeffizienten hat, wurden die Proben mittels Impedanzspektroskopie und PFG-NMR untersucht.

### 2.1. Impedanzspektroskopie

Mit Hilfe der Impedanzspektroskopie wird die elektrische Leitfähigkeit eines Materials bestimmt. Für die Impedanzmessungen wurden je nach Konsistenz der Ionogele verschiedene Probenhalter verwendet (s. Kap. C4.1). Der geometrische Faktor der einzelnen Proben ( $d$  = Durchmesser,  $A$  = Oberfläche der Probe) fließt in die Berechnung der spezifischen Leitfähigkeit ein. Je nach Probensystem ist die Auswertung des Impedanzspektrums nur mit Hilfe eines Computerprogramms möglich, dem als Berechnungsgrundlage ein Ersatzschaltbild des zu untersuchenden Probensystems vorgegeben wird. Durch Optimieren der Parameter der Schaltkreiselemente kann auf diese Weise den Messdaten eine Ausgleichsfunktion angepasst werden (s. Kap. B5.1.3).

Bei einigen Fällen können die relevanten Größen zur Berechnung der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  direkt aus der Auftragung der Messergebnisse abgelesen werden. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung D2.1 dargestellt: Die schwarze Kurve repräsentiert den Realteil der Impedanz in Abhängigkeit der Frequenz und die rote Kurve den Phasenwinkel zwischen Anregungsspannung und Stromantwort.

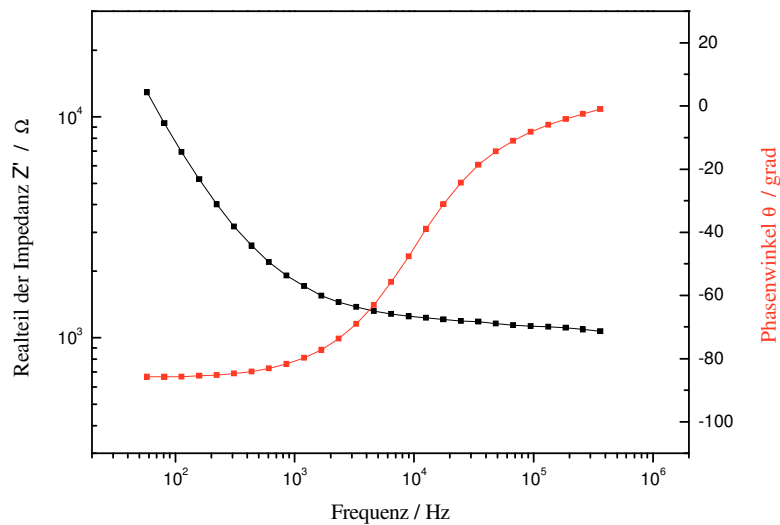


Abb. D2.1: *Bode-Auftragung* einer Impedanzmessung von EMI-TFSI zwischen blockierenden Platinelektroden.

In der Auftragung des realen Anteils der Impedanz ist im hochfrequenten Bereich ein frequenzunabhängiges Plateau angedeutet, das dem Volumengleichstromwiderstand des Elektrolyten entspricht. Wird dieser Wert und der geometrische Faktor der Messzelle in Gleichung B5.20 eingesetzt, kann die Gleichstromleitfähigkeit der untersuchten Probe bestimmt werden. Des Weiteren zeichnet sich im Spektrum im Bereich niedriger Frequenzen die Elektrodenpolarisation ab.

Diese beiden markanten Prozesse sind auch in der Auftragung des Phasenwinkels deutlich zu erkennen: Bei hohen Frequenzen ist die Phasenverschiebung annähernd null, was das *Ohmsche Verhalten* bestätigt. Erst im niederfrequenten Bereich nähert sich die Phasenverschiebung einem Plateau, bei dem Strom und Spannung um  $\pi/2$  phasenverschoben sind. Dieses kapazitive Verhalten zeigt, wie die inerten Elektroden durch den Aufbau der Doppelschicht polarisiert werden.

Um den Messaufbau zu kalibrieren, wurde mit Hilfe einer KCl-Lösung bekannter Leitfähigkeit der geometrische Faktor der Messzelle bestimmt. Mit diesem Korrekturfaktor lässt sich aus dem gemessenen Elektrolytwiderstand die Gleichstromleitfähigkeit berechnen: Es ergibt sich ein Wert von  $\sigma_{dc} = 8,77 \text{ mS/cm}$  für reines EMI-TFSI bei  $22^\circ \text{ C}$ . In der Literatur ist eine große Spanne für  $\sigma_{dc}$  Werte zu finden:  $8,3 \text{ mS/cm}$  bei  $25^\circ \text{ C}$ <sup>[130]</sup>,  $3,2 \text{ mS/cm}$  bei  $20^\circ \text{ C}$ <sup>[131]</sup> bzw.  $2,7 \text{ mS/cm}$  bei  $30^\circ \text{ C}$ <sup>[132]</sup>.

Mit der Zugabe von Nanopartikeln nimmt die Leitfähigkeit der Proben stetig ab. Die Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit der Partikelkonzentration wird in Abbildung D2.2 anhand einer Partikelsorte ( $\text{SiO}_2$ -Partikel, Aerosil 380) dargestellt. Für diese Messreihe wurde die Leitfähigkeit der reinen IL in der Flüssigmesszelle (Abb. C4.4) bestimmt und die Gele mit verschiedenen Mischungsverhältnissen in einer Sandwich-Anordnung untersucht: Bei den Proben mit 94 – 96 Vol.-% IL wurden die Elektroden mit Hilfe von Spacern auf Abstand gehalten und die Proben mit höherem Partikelanteil als Presslinge vermessen.

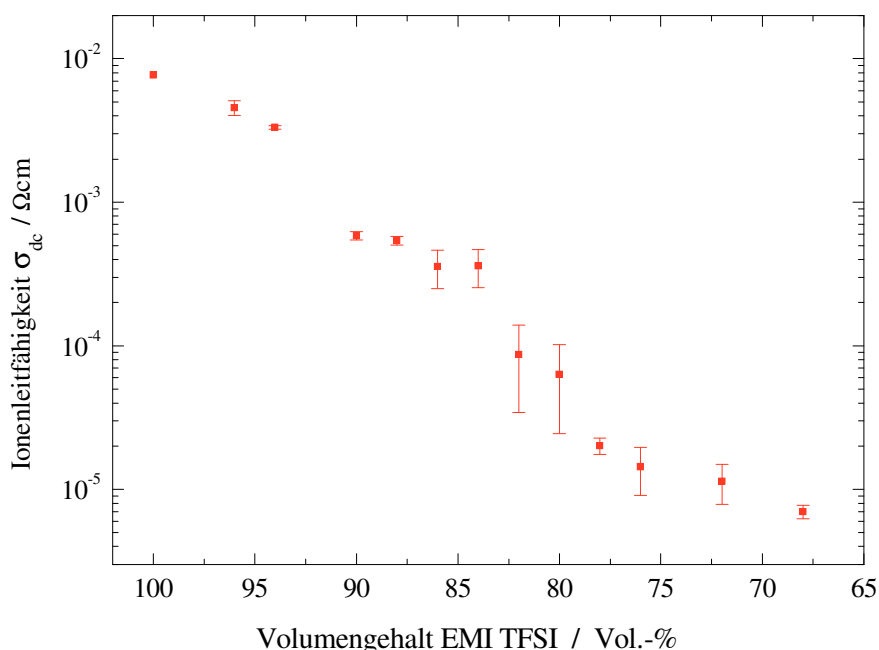


Abb. D2.2: Ionenleitfähigkeit der Ionogele in Abhängigkeit des Partikelgehalts; Zusammensetzung der Proben: x Vol.-% EMI-TFSI und (100-x) Vol.-%  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 380). Für jedes Verhältnis wurden ca. 5 Proben vermessen, um die Fehlerabweichung zu bestimmen.

Im Vergleich zur reinen IL besitzen die Ionogele eine geringere spezifische Leitfähigkeit. Dieser Effekt hat mehrere Ursachen: In den rheologischen Experimenten (Kap. D1.1) wurde gezeigt, dass bereits eine geringe Änderung des Partikelgehalts einen großen Einfluss auf die makroskopische Viskosität eines Ionogels hat. Da die Viskosität linear mit der Beweglichkeit der Ionen verknüpft ist, weist die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit darauf hin, dass die Ionogele eine phasenseparierte Struktur aufweisen. Die makroskopische Viskosität basiert überwiegend auf der Ausbildung einer Netzwerkstruktur, die durch den Festphasenanteil der Dispersion zustande kommt. In der Flüssigphase, innerhalb der Poren des Netzwerks, können sich die Ionen annähernd frei bewegen. Die Diffusion der Ionen wird

---

jedoch mit zunehmender Partikelkonzentration durch Kollisionen mit den Partikeln gebremst. Dies führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit. Ein weiterer Grund ist, dass die volumenbezogene Ionenzahl mit steigendem Partikelgehalt sinkt, da Ionen im Probenvolumen durch eingebettete Nanopartikel verdrängt, d. h. durch nicht leitende Festkörper ersetzt werden.

Die unterschiedliche Genauigkeit der Messergebnisse ist auf die Konsistenz der Proben zurückzuführen. Weiche Ionogele (wie z.B. die Proben mit 88 bzw. 90 Vol.-% EMI-TFSI) lassen sich leicht verformen und füllen den Elektrodenzwischenraum gut aus; daher weisen die Messergebnisse dieser Proben geringere Fehler auf als die der übrigen Presslinge. Bei Proben im Übergangsbereich zwischen Gel und Feststoff konnten an dem fertigen Pressling verschiedene Bereiche festgestellt werden: transparente, in denen die Partikel vollständig von Flüssigkeit umgeben sind, und weiße, in denen die Poren zwischen den Partikeln nicht mit IL gefüllt sind. Um die Hohlräume zu minimieren, genügt es nicht, den Anpressdruck zu erhöhen. Denn ist der Druck zu hoch, wird die überschüssige IL aus dem Presswerkzeug herausgedrückt und die Probenzusammensetzung verfälscht. Um möglichst homogene Proben zu erhalten, muss daher neben dem Anpressdruck auch die Probendicke erhöht werden.

Der Pressling der Probe mit 68 Vol.-% IL ist vollständig weiß. Der Druck der Presse reichte nicht aus, die Partikelzwischenräume mit IL zu füllen, obwohl die dichteste Kugelpackung (36 Vol.-% IL) noch nicht erreicht ist. Ionogele mit hoher Partikelkonzentration erscheinen mit bloßem Auge wie trockene Pulver. Dieser Eindruck wird durch die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit noch verstärkt.

Für eine IL kann der Ionentransport bei verschiedenen Temperaturen durch die *Vogel-Tamman-Fulcher* (VTF) Gleichung beschrieben werden; die Parameter A, B und  $T_0$  sind probenspezifische Konstanten:

$$\sigma(T) = A \cdot T^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (\text{D2.1})$$

Dieser mathematische Zusammenhang lässt sich auch auf Ionogele mit hoher IL-Konzentration (z. B. 97 Vol.-% IL) anwenden. Die gekrümmte Kurve in Abbildung D2.3 ist ein charakteristischer Hinweis auf VTF-Verhalten.



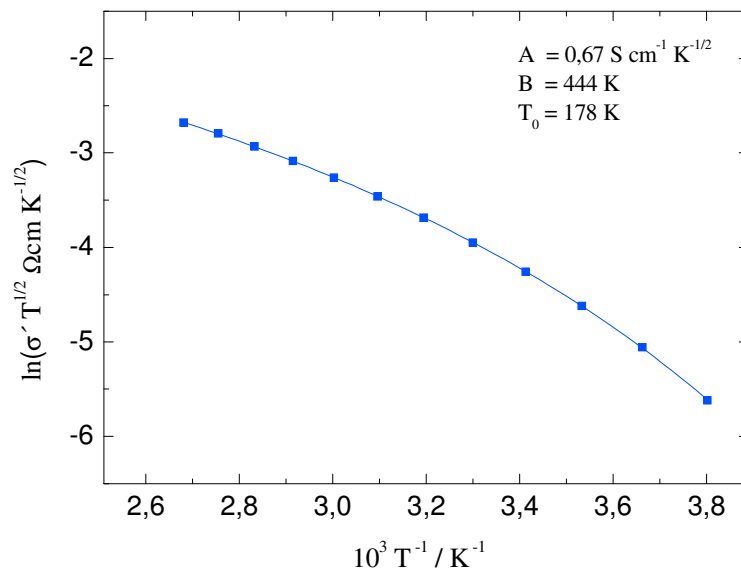


Abb. D2.3: Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit eines Ionogels mit 3 Vol.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach *Vogel-Tamman-Fulcher*.

Der temperaturabhängigen Leitfähigkeit einer Probe mit geringer Partikelkonzentration (3 Vol.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) werden in Abbildung D2.4 die Messergebnisse eines Ionogels mit hohem Feststoffgehalt (28 Vol.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) gegenüber gestellt.

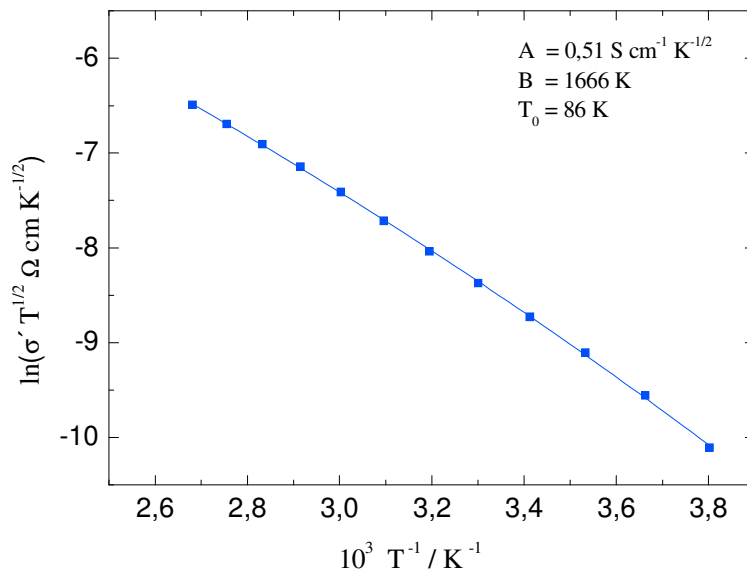


Abb. D2.4: Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit eines Ionogels mit 28 Vol.-%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach *Vogel-Tamman-Fulcher*.

---

Dieser Graph zeigt nicht das typische VTF-Verhalten: Die Krümmung der Kurve ist kaum merklich. Die Temperaturabhängigkeit ähnelt eher dem *Arrhenius-Verhalten* eines Festkörpers.

In dieser Arbeit wird das Hauptaugenmerk auf gelartige Proben gelegt. Aus diesem Grund wurden die Ionogele mit niedriger Partikelkonzentration genauer betrachtet. Die verwendeten Nanopartikel unterscheiden sich in folgenden Kriterien:

- Partikelradius der Primärpartikel
- spezifische Oberfläche des Pulvers
- kommerzielle und selbst synthetisierte Partikel
- Material ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )
- Oberflächenchemie (hydrophil und hydrophob)

Bei der Herstellung der verschiedenen Mischungsverhältnisse wurde deutlich, dass die Konsistenz und die Leitfähigkeit der Ionogele nicht allein vom Volumengehalt der Partikel abhängen. Wie bereits aus der Literatur bekannt<sup>[29]</sup> hatte die Größe der Primärpartikel bzw. die spezifische Oberfläche des Nanopulvers einen großen Einfluss auf die Gelbildung. Bei der Zugabe der Nanopartikel mit dem Radius  $R = 40 \text{ nm}$  konnte bei Partikelkonzentrationen  $< 20 \text{ Vol.-%}$  kein Gelierereffekt beobachtet werden. Mit zunehmendem Partikelgehalt erschien die Probe zwar viskoser doch nicht formstabil. Des Weiteren war auffällig, dass es einen höheren Aufwand erforderte, EMI-TFSI mit hydrophoben Partikeln zu mischen; dabei zeigten sich Unterschiede zwischen verschiedenen Oberflächenbehandlungen: Partikel, deren Oberfläche mittels Octamethylcyclotetrasiloxan hydrophobiert wurden (AEROSIL R106), lassen sich mit EMI-TFSI mischen. Die Wechselwirkungen zwischen EMI-TFSI und Partikeln, die mit Methyltrimethoxysilan beschichtet sind (AEROXIDE T805), war jedoch geringer: Die Ionogele zeigen eine zeitliche Entmischung.

Mit Hilfe der verbesserten Messgenauigkeit der Flüssigmesszelle (Kap. C4.1) konnten die Einflüsse verschiedener Partikelsorten verglichen werden. Für den direkten Vergleich wurden Ionogele mit  $3 \text{ Vol.-%}$  Feststoffgehalt hergestellt, die bereits Anzeichen von Gelbildung zeigten, und deren Ionenleitfähigkeit bestimmt worden war. In Abbildung D2.5 wird deutlich, dass die Leitfähigkeit nicht allein von der Partikelkonzentration abhängt.

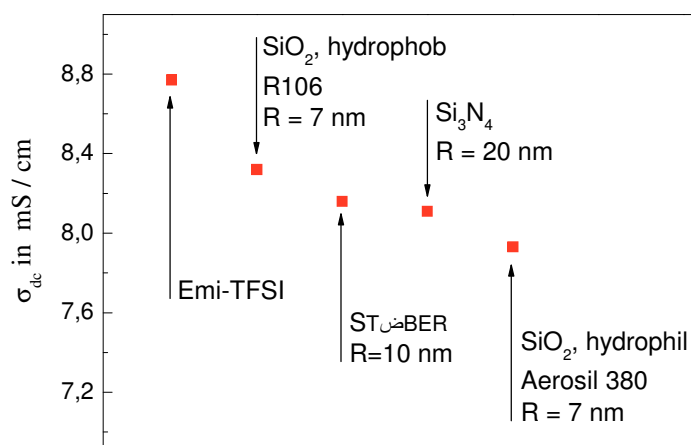


Abb. D2.5: Einfluss verschiedener Nanopartikel auf die Ionenleitfähigkeit eines Ionogels aus 97 Vol.-% EMI-TFSI und 3 Vol.-% Partikelgehalt.

Die hydrophoben Partikel (R106) gelieren EMI-TFSI kaum; diese geringe Viskositätsänderung ist wahrscheinlich der Hauptgrund für die gute Leitfähigkeit dieses Ionogels. Auf den Einfluss hydrophiler und hydrophober Partikeloberflächen soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie bereits ausführlicher von Ueno<sup>[144]</sup> *et al.* untersucht. Die Interpretation des *Stöber*-Messergebnisses ist schwierig, da die Herstellung der *Stöber*-Ionogele (s. Kap. C3) Fehlerquellen birgt: Die Mischungsverhältnisse der Ausgangsdispersionen wurden zwar genau eingehalten, aber das Entfernen des Lösungsmittels Ethanol ist schwer zu kontrollieren. Für eine grobe Abschätzung der Ionenleitfähigkeit ist das Präparationsverfahren ausreichend, doch schon beim optischen Vergleich der Gele war zu erkennen, dass sich beim ungleichmäßigen Verdunsten von Ethanol eine inhomogene Probe aus Gel und freier IL gebildet hatte.

Um den Einfluss der Partikeloberfläche eingehender untersuchen zu können, wurden daher zwei Partikelsorten ausgewählt, deren Ionogele sich gut reproduzierbar aus getrocknetem Pulver herstellen lassen. Der exakte Vergleich der Leitfähigkeit nitridischer und oxidischer Proben war nur durch die Verwendung der weiterentwickelten Flüssigmesszelle möglich. Im Folgenden werden daher ausschließlich Messergebnisse gezeigt, die mit Hilfe des Prototyps der *microcell HC* erhalten wurden. Bei der Untersuchung des Ionentransports ist zu beachten, dass die oxidischen Proben ein thixotropes Verhalten zeigen, das nicht zu vernachlässigen ist. Um die Auswirkungen dieses Effekts auf die ionische Leitfähigkeit zu analysieren, wurde die

---

Netzwerkstruktur eines Ionogels in einem Mörser manuell zerstört und im Anschluss eine zeitabhängige Impedanzmessung (Abb. D2.6) aufgenommen.

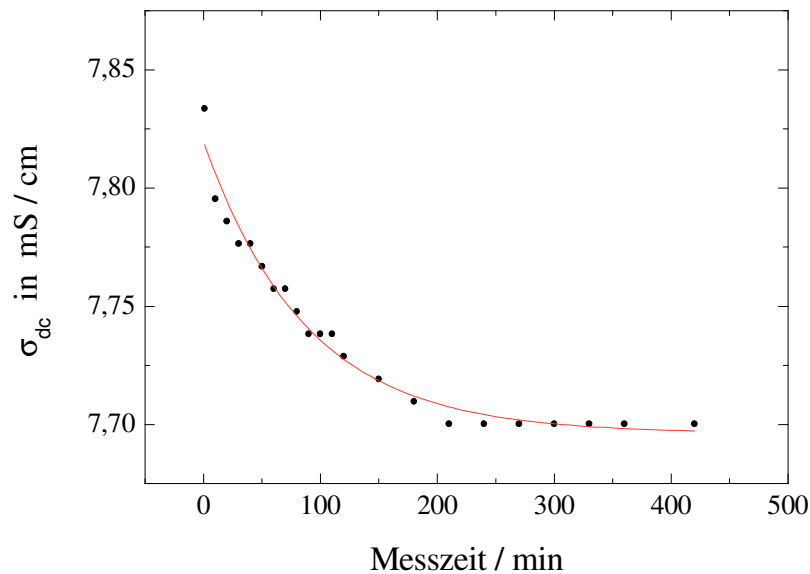


Abb. D2.6: Einfluss der Thixotropie auf die Ionenleitfähigkeit eines Ionogels mit 3 Vol.-%  $\text{SiO}_2$  (Aerosil 380).

Anhand dieser Messung wird deutlich, dass das Gelnetzwerk des oxidischen Ionogels ca. 5 Stunden benötigt, um die ursprüngliche Struktur zurückzubilden. Bei der impedanzspektroskopischen Untersuchung der thixotropen Ionogele ist daher darauf zu achten, dass zwischen Probenherstellung und Messung ausreichend Zeit liegt, damit sich die Gelstruktur vollständig ausbilden kann.

Durch mechanische Belastung werden in thixotropen Proben vereinzelt interpartikuläre Bindungen zerstört und die Teilchen von einander räumlich getrennt. Energetisch betrachtet, werden die Teilchen dabei in der Potentialkurve (Abb. D1.16) aus dem energetisch günstigsten, primären Minimum in ein sekundäres Minimum angehoben. Der Rückprozess in eine energetisch niedrigere Position ist bei diesen Materialien durch eine Energiebarriere gehemmt. Die Zeitabhängigkeit der Restrukturierung gibt daher einen Hinweis auf die Höhe der Agglomerationsbarriere. Eine quantitative Berechnung des Prozesses ist jedoch nicht möglich, da das exakte Ausmaß der Strukturzerstörung, die Anzahl der zerstörten Bindungen, die Größe der verbleibenden Agglomerate etc., nicht bekannt sind.

## 2.2. Effektives Volumen

Zur Beschreibung der Leitfähigkeitsänderung einer Suspension wurden mehrere Gleichungen basierend auf der *effective medium theory* (EMT) entwickelt<sup>[94]</sup>. Für verdünnte Systeme gehen alle Ansätze zurück auf die *Maxwellsche Gleichung*:

$$\frac{\sigma_{\text{gel}}}{\sigma_{\text{IL}}} = 1 + \left[ \frac{3(\Delta - 1)}{(\Delta + 2)} \right] \cdot \phi_{\text{NP}} + 0(\phi_{\text{NP}})^2 \quad (\text{D2.2})$$

In der EMT wird die Leitfähigkeit des Kompositmaterials (in diesem Fall: des Ionogels  $\sigma_{\text{gel}}$ ) durch die Leitfähigkeit der Matrix (hier: der IL  $\sigma_{\text{IL}}$ ) und das Verhältnis aus Partikel- und Matrixleitfähigkeit  $\Delta$  ausgedrückt;  $\phi_{\text{NP}}$  ist dabei der Partikelgehalt des Ionogels. Die Terme höherer Ordnung werden in dieser Näherung vernachlässigt. Für nicht leitende Teilchen ergibt sich für das Verhältnis  $\Delta = 0$ ; daraus folgt:

$$\frac{\sigma_{\text{gel}}}{\sigma_{\text{IL}}} = 1 - \frac{3}{2} \cdot \phi_{\text{NP}} \quad (\text{D2.3})$$

In Abbildung D2.7 ist die Ionenleitfähigkeit der oxidischen und der nitridischen Ionogele den theoretisch berechneten Werten der *Maxwell-Gleichung* gegenüber gestellt. Bei dem Befüllen der Messzelle wurde sorgsam darauf geachtet, die Gelstruktur vor der Messung nicht zu verändern.

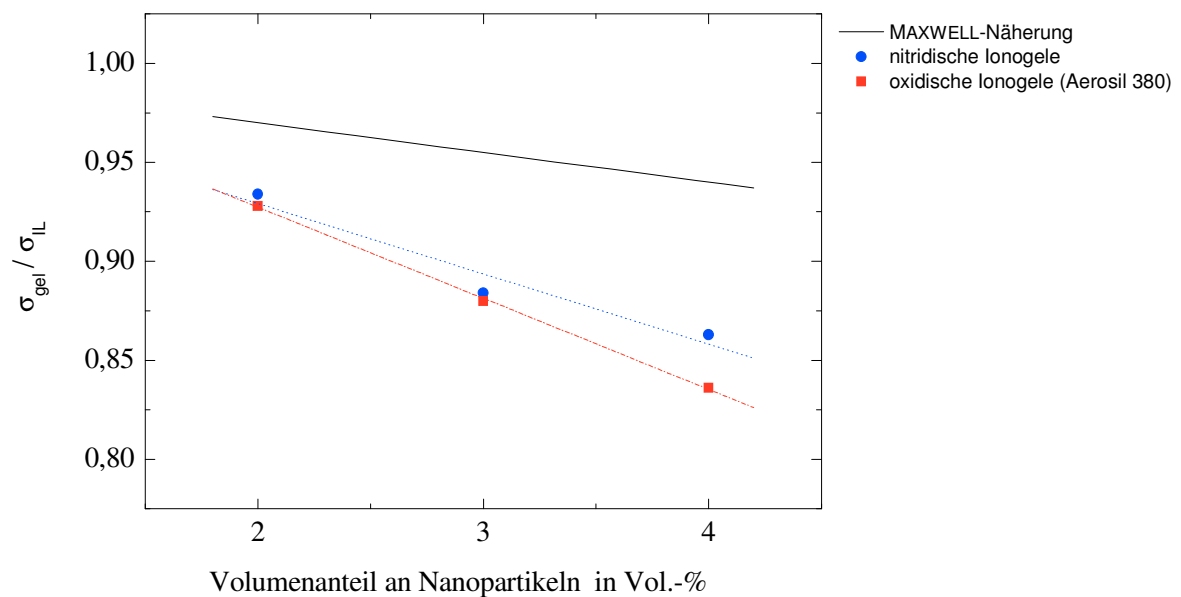


Abb. D2.7: Ionenleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  oxidischer (Aerosil 380) und nitridischer Ionogele in Abhängigkeit von der Partikelkonzentration; Vergleich der nach EMT berechneten Werte mit den realen Messwerten nitridischer und oxidischer (Aerosil 380) Ionogele bei 22 °C.

Zwischen der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma_{dc}$  und der Partikelkonzentration der Ionogele scheint ein linearer Zusammenhang zu bestehen. Neben dem allgemeinen Trend wird darüber hinaus deutlich, dass die nitridischen Proben trotz höherer Viskosität (vgl. Kap. D1.15) eine bessere Leitfähigkeit aufweisen. Die Abweichung zwischen den Ausgleichsgeraden und der theoretischen Kurve lässt sich auf zwei Aspekte zurückführen: Im EMT-Modell werden die Partikel als harte Kugeln betrachtet, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen. Im Gegensatz dazu interagieren in den Ionogelen die Partikel miteinander und bilden bereits in verdünnten Suspensionen Netzwerkstrukturen aus, die die Viskosität und dementsprechend die Leitfähigkeit beeinflussen. Des Weiteren können die Wechselwirkungen zwischen Ionen und Partikeloberfläche nicht vernachlässigt werden. Ist die Anziehungskraft zwischen Ion und Oberfläche so groß, dass die Beweglichkeit des Ions dadurch eingeschränkt wird, wirkt sich dies ebenfalls auf die Gesamtleitfähigkeit des Ionogels aus.

Auf den TEM-Aufnahmen (Abb. D1.13 – D1.15) wurde gezeigt, dass eine ca. 10 nm dicke Schicht IL verhindert, dass sich die Partikeloberflächen der *Stöber-Partikel* direkt berühren. Werden die Ionen dieser Schicht als Bestandteil der Netzwerkstruktur betrachtet, ist davon auszugehen, dass sie stark mit der Oberfläche verbunden sind und keinen Beitrag zur Ionenleitfähigkeit leisten können. Nach dieser These setzt sich das effektive, nicht leitende

Probenvolumen  $\phi_{\text{eff}}$  aus dem Volumenanteil der Nanopartikel und dem Volumenanteil immobilisierter Ionen des Dispersionsmediums IL zusammen. Schematisch ist dies in Abbildung D2.8 dargestellt.

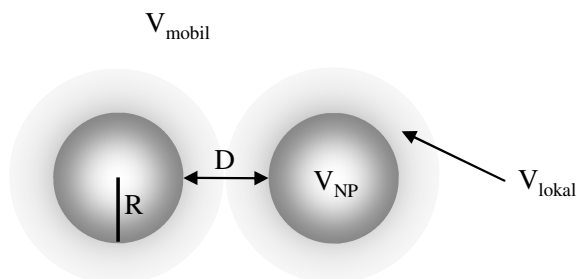


Abb. D2.8: Veranschaulichung des effektiven, nichtleitenden Probenanteils  $\phi_{\text{eff}}$ , der sich aus dem Volumen der Nanopartikel  $V_{\text{NP}}$  und der sie umgebenden Hülle immobilisierter Ionen  $V_{\text{lokal}}$  zusammensetzt.

Eine quantitative Abschätzung der immobilisierten Ionen anhand der TEM-Aufnahmen ist jedoch schwierig, da die IL je nach Ionenkonzentration und Zetapotential keine komplette Hülle um die *Stöber-Partikel* gebildet haben; stattdessen sind bei einer Probe (s. Abb. D1.15) im Zwischenraum der *Stöber-Partikel* IL-Brücken zu erkennen, die als Verknüpfungspunkt zwischen den Partikeloberflächen zu fungieren scheinen. Darüber hinaus konnten TEM-Untersuchungen nur an den monodispersen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln durchgeführt werden. Die räumliche Anordnung der nitridischen Partikel konnte auf diese Weise nicht bestimmt werden, da die kommerziellen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Nanopartikel schon während des Herstellungsprozesses agglomerierten.

Um den Anteil der immobilisierten Ionen zu quantifizieren, wurde die NMR-Spektroskopie herangezogen. In den NMR-Experimenten (s. Kap. C4.2) wurden  $^1\text{H}$  und  $^{19}\text{F}$  Spektren der reinen IL und der Ionogele aufgenommen. Zur Auswertung wurde ein NMR-Signal ausgewählt und die Spektren anhand dieses Integrals verglichen. Das Spektrum von EMI-TFSI diente dabei als Referenz, auf die alle Messergebnisse der Ionogele normiert wurden. Da die Fläche eines Signals proportional zur Anzahl beweglicher Ionen ist, erlaubt die Abschwächung des Signals Rückschlüsse auf den Volumenanteil inaktiver Probenanteile, d. h. Nanopartikel und immobilisierte Ionen. Auf diese Weise kann der effektive Volumenanteil mit Hilfe der NMR-Spektroskopie bestimmt werden. In Tabelle D2.1 werden die Ergebnisse zum effektiven, nicht leitenden Anteil der Proben aus Abbildung D2.7

zusammengefasst; mit Ausnahme der Probe 4 Vol.-% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Dieses Ionogel ist so steif, dass es nicht mit der Spritze in ein NMR-Röhrchen überführt werden konnte.

Tabelle D2.1: Vergleich der <sup>1</sup>H und <sup>19</sup>F Spektren der Ionogele anhand eines Signalintegrals; Flächen normiert auf die Referenzspektren des reinen EMI-TFSI; über Kation und Anion gemittelt ist  $\phi_{\text{eff, NMR}}$  der effektive Anteil an nicht leitendem Probenvolumen.

<b>Partikelgehalt</b>	<b><sup>1</sup>H</b>	<b><sup>19</sup>F</b>	<b><math>\phi_{\text{eff,NMR}}</math> [Vol.-%]</b>
2 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	0,96	0,97	3,5
3 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	0,90	0,97	6,5
4 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	0,90	1,1	-
2 Vol.-% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,87	1,0	6,5
3 Vol.-% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,89	0,89	11,0

Im Rahmen des Messfehlers des NMR-Experiments wird als Näherung angenommen, dass die Größe und der Diffusionskoeffizient von Kation und Anion ähnlich groß sind, so dass  $\phi_{\text{eff,NMR}}$  über die beide Volumenanteile gemittelt werden kann. Bei der 4 Vol.-% SiO<sub>2</sub> Probe wurde der Wert des TFSI Signalintegrals (110 %) als Ausreißer eingestuft und daher in der folgenden Berechnung nicht berücksichtigt.

Bei allen Proben ist zu beobachten, dass das <sup>1</sup>H NMR-Signalintegral der kationischen Spezies stärker abnimmt als das <sup>19</sup>F-Integral der anionischen Komponente. Dies lässt darauf schließen, dass bevorzugt Kationen mit den Partikeloberflächen wechselwirken. Beim Vergleich der beiden Messreihen wird deutlich, dass der Anteil an unbeweglichen Ionen in den nitridischen Ionogelen höher ist. Da es sich bei der Festphase um den Probenanteil handelt, der an der Ausbildung der Netzwerkstruktur beteiligt ist, erklärt dieses Ergebnis, warum die nitridischen Gele eine höhere Viskosität und Netzwerkstabilität (Kap. D1.2) besitzen als die oxidischen Proben.

In Abbildung D2.9 werden die Leitfähigkeitsverhältnisse der Ionogele aus Graph D2.7 gegen die effektiven Volumenanteile  $\phi_{\text{eff, NMR}}$  aus den NMR-Experimenten (Tab. D2.1) aufgetragen.



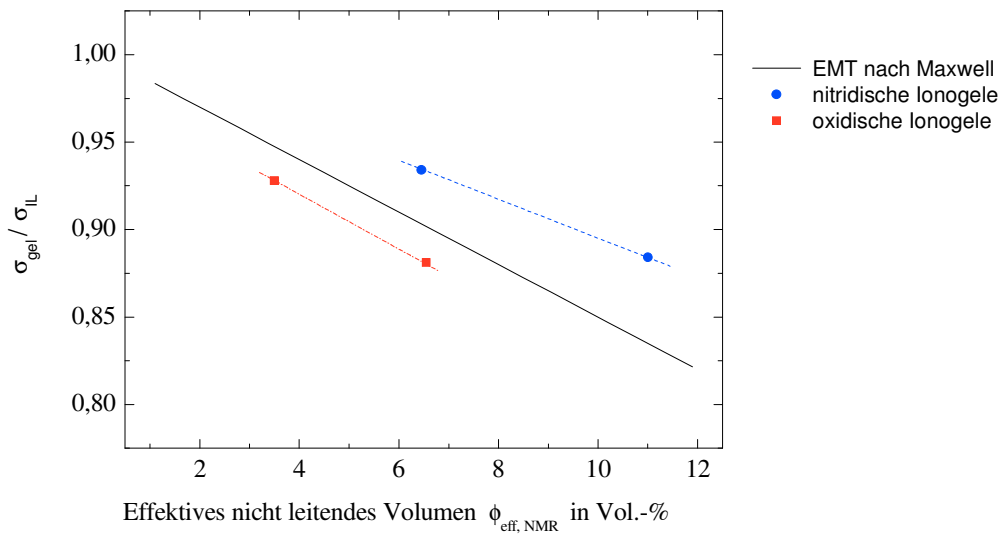


Abb. D2.9: EMT nach Maxwell im Vergleich zu Messwerten nitridischer und oxidischer (Aerosil 380) Ionogele gegen effektives Volumen  $\phi_{\text{eff, NMR}}$  nicht leitender Probenanteile

Unter Berücksichtigung der immobilisierten Ionen nähern sich die experimentellen Ergebnisse (vgl. Abb. D2.7) der theoretischen Kurve an. Der Graph der oxidischen Ionogele weist die gleiche Steigung auf wie die EMT Kurve, doch die Leitfähigkeitswerte sind geringer als die theoretischen Vorhersagen. Im Fall der nitridischen Ionogele tritt das Gegenteil ein: Die Proben zeigen eine höhere Leitfähigkeit als für dieses effektive Volumen zu erwarten ist. Um diese Abweichung genauer zu beleuchten, wurden PFG-NMR Untersuchungen durchgeführt.

## 2.3. Selbstdiffusionskoeffizienten

In einer Impedanzmessung wird über alle Ladungsträger gemittelt, d.h. in die elektrische Leitfähigkeit eines Ionogels geht die Geschwindigkeit aller beweglichen Ionen ein. Es ist jedoch nicht möglich, das Ergebnis in die Beiträge der verschiedenen Ionensorten aufzuschlüsseln. PFG-NMR ist eine zur Impedanzspektroskopie komplementäre Technik, mit deren Hilfe der Selbstdiffusionskoeffizient der Anionen und Kationen ermittelt werden kann.

EMI-TFSI (Abb. D2.10) besitzt den Vorteil, dass die Ionen in unterschiedlichen Spektren Signale aufweisen. Ein  $^1\text{H}$ -Spektrum der Probe zeigt ausschließlich Banden des Kations, wohingegen das  $^{19}\text{F}$ -Spektrum nur Signale des Anions enthält.

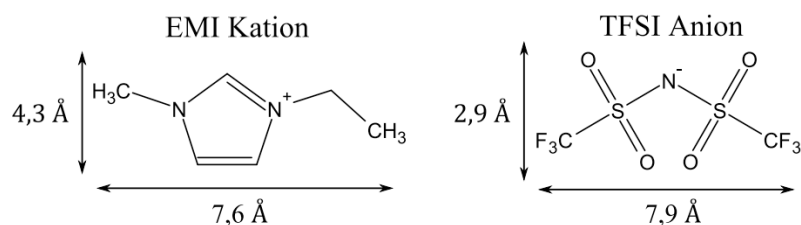


Abb. D2.10: Struktur der Ionischen Flüssigkeit EMI-TFSI<sup>[145]</sup>

In der Ionischen Flüssigkeit EMI-TFSI unterscheiden sich Anion und Kation nur geringfügig in ihrer Größe. Zusätzlich zur räumlichen Ausdehnung wird der Selbstdiffusionskoeffizient einer Spezies auch durch interionische Wechselwirkungen beeinflusst. Dieser Aspekt wird in Kapitel 2.4 ausgenutzt, um den Grad der Komplexierung der Lithiumionen zu ermitteln.

Für die EMI-Spezies wurde der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_{\text{H}} = 4,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und für die TFSI-Komponente  $D_{\text{F}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Die entsprechenden Literaturwerte weisen zwar geringe Abweichungen auf,  $D_{\text{H}} = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bzw.  $D_{\text{F}} = 3,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (bei  $30^\circ \text{ C}$ )<sup>[132]</sup>, zeigen aber den gleichen Trend: Das Kation ist in der reinen IL deutlich beweglicher als das Anion. Um den Einfluss der Nanopartikel auf die Ionenbeweglichkeit zu analysieren, wurden Ionogele verschiedener Partikelkonzentrationen mittels PFG-NMR bei einer Temperatur von  $22^\circ \text{ C}$  untersucht. Die Messergebnisse der oxidischen Ionogele werden in Abbildung D2.11 vorgestellt:

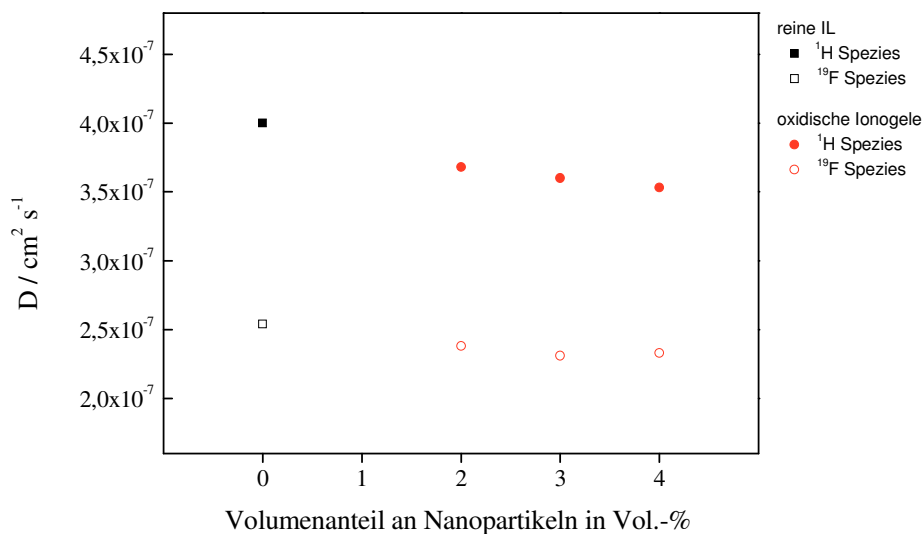


Abb. D2.11: Diffusionskoeffizienten der  $^1\text{H}$  Spezies und  $^{19}\text{F}$  Spezies reiner EMI-TFSI und oxidischer Ionogele (Aerosil 380)

Wie bereits aus den impedanzspektroskopischen Untersuchungen bekannt, nimmt die Beweglichkeit der Ionen mit steigendem Partikelgehalt ab. Analog zur partikelfreien Probe zeigt die EMI Spezies auch im Ionogel eine größere Beweglichkeit als die  $^{19}\text{F}$  Komponente.

Aus diesen Diffusionskoeffizienten lässt sich eine Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{NMR}}$  berechnen. Für einen 1,1 Elektrolyten gilt:

$$\sigma_{\text{NMR}} = \frac{e^2}{kT} N_{\text{EMI}} (D_{\text{H}} + D_{\text{F}}) \quad (\text{D2.4})$$

In die *Nernst-Einstein-Gleichung*<sup>[132]</sup> fließt die Elementarladung  $e$ , die *Boltzmann-Konstante*  $k$ , die Temperatur  $T$  und die Anzahl der Ionen  $N$  ein.

Für EMI-TFSI wurde eine Leitfähigkeit von  $\sigma_{\text{NMR}} = 9,58 \text{ mS/cm}$  berechnet. Dieser Wert ist jedoch nicht identisch mit dem Wert, der durch Impedanzmessungen erhalten wird:  $\sigma_{\text{dc}} = 8,77 \text{ mS/cm}$ . Die abweichenden Messergebnisse der beiden Techniken lassen sich dadurch erklären, dass mittels PFG-NMR die Bewegung eines Moleküls auch dann verfolgt werden kann, wenn es ungeladen vorliegt. In der Impedanzspektroskopie hingegen tragen ausschließlich Ladungsträger zur elektrischen Leitfähigkeit bei. Bilden EMI<sup>+</sup> und TFSI kurzzeitig ein nach außen hin neutrales Ionenpaar, leisten diese Ionen zwar keinen Beitrag zu  $\sigma_{\text{dc}}$  wohl aber zu  $\sigma_{\text{NMR}}$ . Auf der Zeitskala der NMR-Messung ( $10^{-9} - 10^{-10} \text{ s}$ ) aber kann nicht zwischen Ionenspezies und freiem Ion unterschieden werden<sup>[132]</sup>. Schnelle Prozesse wie

---

Ionenpaarbildung, Aggregation von Ionenspezies oder Dissoziation können daher auch im eingeschränkten Frequenzfenster der Impedanzspektroskopie nicht erfasst werden.

Um Rückschlüsse auf den Dissoziationsgrad der Ladungsträger zu ziehen, werden die Leitfähigkeiten, die mit Hilfe der sich ergänzenden Messmethoden ermittelt wurden, ins *Haven-Verhältnis* gesetzt werden:

$$H_R = \frac{\sigma_{\text{NMR}}}{\sigma_{\text{dc}}} \quad (\text{D2.5})$$

Für EMI-TFSI wurde ein *Haven Verhältnis* von  $H_R = 1,09$  errechnet. Der Literaturwert<sup>[132]</sup>  $H_R = 1,33$  ist ebenfalls größer als eins. Das Ergebnis  $H_R > 1$  deutet darauf hin, dass ungleich geladene Spezies vorzugsweise in die gleiche Richtung diffundieren. Der Kehrwert des Haven Verhältnisses gibt näherungsweise den Anteil der Ladungsträgern an, die tatsächlich zur Gleichstromleitfähigkeit beitragen: Nach den Messungen der vorliegenden Arbeit sind das 92 % aller Ionen. Dieser Wert zeigt keine signifikante Änderung für Ionogele mit unterschiedlicher Partikelkonzentration.

Um zu ermitteln, wie die Mobilität der Ionen durch unterschiedliche Partikelmaterialien beeinflusst wird, wurden sowohl nitridische als auch oxidische Partikel untersucht. In Abbildung D2.12 sind die Ergebnisse verschiedener Ionogele, normiert auf die Werte der reinen IL, aufgetragen.

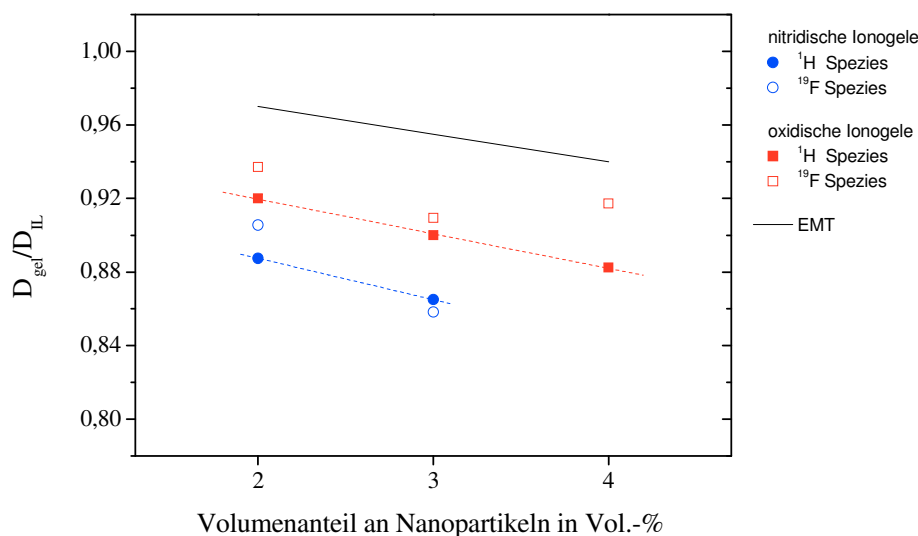


Abb. D2.12: EMT-Werte nach Maxwell im Vergleich zu Ergebnissen aus PFG-NMR Messungen an nitridischen und oxidischen (Aerosil 380) Ionogelen aufgetragen gegen die Partikelkonzentration der Proben

Die Ergebnisse der TFSI Spezies lassen keinen klaren Trend erkennen. Die Mehrheit der gefundenen Werte zeigt aber, dass die  $^{19}\text{F}$  Komponenten durch die Zugabe an Nanopartikeln weniger stark abgebremst werden als die EMI Spezies<sup>[37]</sup>. Dieser Effekt spricht dafür, dass sowohl in den oxidischen als auch in den nitridischen Ionogelen bevorzugt Kationen mit der Partikeloberfläche in Wechselwirkung treten. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse aus den 1-dimensionalen NMR-Experimenten (Tab. D2.1).

Die Diffusionskoeffizienten der  $^1\text{H}$  Spezies zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Partikelkonzentration, der durch eine Ausgleichgerade hervorgehoben wird. Die negative Steigung dieser Geraden entspricht in guter Näherung dem Abfall der theoretischen EMT Kurve. Die Parallelverschiebung der  $D_{\text{H}}$  Kurven ist wahrscheinlich auf die Viskositätsänderung zurückzuführen, die mit steigender Partikelkonzentration einhergeht. Da die nitridischen Ionogele eine höhere Viskosität aufweisen als die oxidischen Proben, ist die nitridische  $D_{\text{H}}$  Kurve stärker verschoben.

## 2.4. Mobilität der Lithiumionen

Für die Verwendung in einer Lithiumbatterie ist nicht die Gesamtleitfähigkeit des Elektrolyten ausschlaggebend sondern die Leitfähigkeit der enthaltenen Lithiumionen. Um die Mobilität der Lithiumspezies zu bestimmen, wurde ein Elektrolyt aus 0,3 M Li-TFSI in EMI-TFSI angesetzt und mittels PFG-NMR untersucht. Die Diffusionskoeffizienten des Dispersionsmediums dienen als Referenz. Anhand der Messergebnisse von Ionogelen mit je 3 Vol.-% Partikelgehalt wird in Abbildung D2.13 der Einfluss der oxidischen und nitridischen Nanopartikel dargestellt.

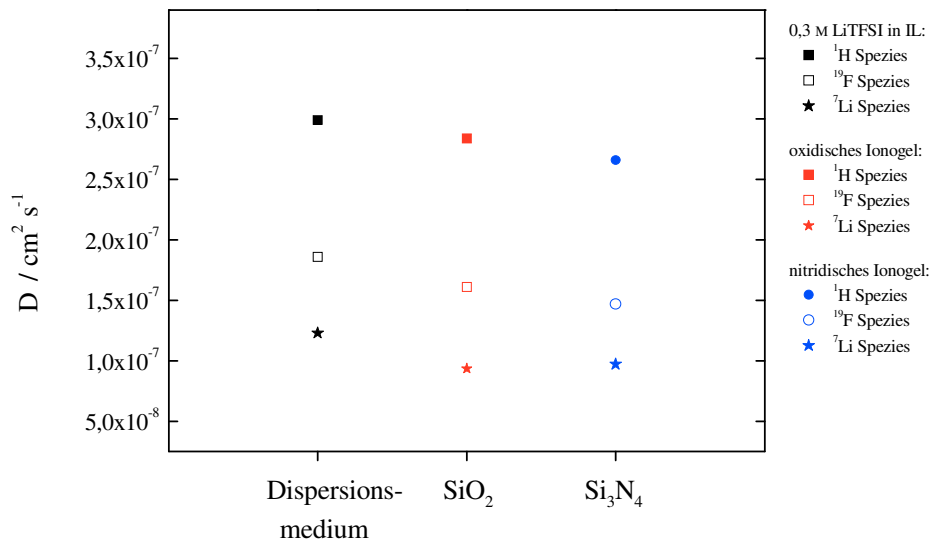


Abb. D2.13: EMT-Werte nach Maxwell im Vergleich zu Ergebnissen aus PFG-NMR Messungen an nitridischen und oxidischen (Aerosil 380) Ionogelen aufgetragen gegen die Partikelkonzentration der Proben

Im reinen Dispersionsmedium wie auch in den Ionogelen verhält sich die Beweglichkeit der Spezies zueinander wie folgt:  $D_{\text{EMI}} > D_{\text{TFSI}} > D_{\text{Li}}$ . Das kleinste Ion  $\text{Li}^+$  weist den geringsten Diffusionskoeffizienten im Elektrolyten auf. Für diese Beobachtung gibt es zwei Erklärungen: i)  $\text{Li}^+$  wird durch mehrere Anionen komplexiert und durch diese voluminöse Ionenwolke effektiv gebremst, oder ii)  $\text{Li}^+$  geht starke Wechselwirkungen mit der Partikeloberfläche ein, so dass über alle  $\text{Li}^+$  gemittelt  $D_{\text{Li}}$  kleiner erscheint.

Um die immobilisierten Ionen zu quantifizieren, wurden wiederum die Signalintegrale eindimensionaler NMR-Spektren verglichen. In Tabelle D2.2 sind die NMR-Ergebnisse auf das entsprechende Signal des Elektrolyten (0,3 M Li-TFSI in EMI-TFSI) normiert.

Tabelle D2.2: Vergleich der  $^1\text{H}$ ,  $^7\text{Li}$  und  $^{19}\text{F}$  NMR-Spektren der Ionogele anhand eines Signalintegrals; Flächen normiert auf die Referenzspektren des reinen Dispersionsmediums (0,3 M Li-TFSI in EMI-TFSI).

Partikelgehalt	$^1\text{H}$	$^{19}\text{F}$	$^7\text{Li}$
3 Vol.-% $\text{SiO}_2$	0,92	1,0	0,92
3 Vol.-% $\text{Si}_3\text{N}_4$	0,89	0,96	0,89

Analog zu den lithiumfreien Proben (Tab. D2.2) wird auch in diesen Ionogelen deutlich, dass die Abschwächung der NMR-Signale überwiegend  $^1\text{H}$  Spezies und kaum  $^{19}\text{F}$  Komponenten betrifft. Daraus lässt sich folgern, dass überwiegend Kationen mit der Partikeloberfläche in Wechselwirkung treten. Auffällig ist, dass keine Kationensorte bevorzugt mit der Partikeloberfläche wechselwirkt, sondern  $\text{EMI}^+$  und  $\text{Li}^+$  gleich stark immobilisiert werden.

Umecky *et al.* haben durch die Zugabe von 10 Vol.-%  $\text{SiO}_2$  Partikeln eine Erhöhung des  $D_{\text{Li}}$  in EMI-TFSI festgestellt. Als Erklärung wurde angenommen, dass  $\text{Li}^+$  durch den Kontakt zur Partikeloberfläche partiell die Ionenwolke abstreifen kann und so den hydrodynamischen Radius verkleinern kann<sup>[23]</sup>. Dieser Effekt war in der vorliegenden Arbeit nicht zu beobachten. Der Grund dafür ist möglicherweise, dass mit deutlich geringeren Partikelkonzentrationen gearbeitet wurde, so dass der Grenzflächeneffekt gemittelt über alle  $\text{Li}^+$  Spezies nicht dominierend war.

In Abbildung D2.13 zeigt sich im Vergleich von oxidischen und nitridischen Ionogele erneut, dass die Diffusionskoeffizienten der EMI und der TFSI Spezies in der oxidischen Probe größer sind als im nitridischen Gel (vgl. Abb. D2.11). Bemerkenswert ist jedoch, dass die Li Spezies in der nitridischen Probe eine ähnliche Beweglichkeit besitzt wie im oxidischen Ionogel.

Um die Ursache dafür zu erforschen, wurde der Komplexierungsgrad der Lithiumionen berechnet. Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist über die *Stokes-Einstein-Beziehung* mit dem hydrodynamischen Radius  $R_h$  verknüpft.

$$R_{h,\text{Li}} = \frac{kT}{6\pi \cdot D_{\text{Li}} \cdot \eta_{\text{lokal}}} \quad (\text{D2.6})$$

Um die interionischen Wechselwirkungen zu betrachten, ist es nicht aussagekräftig die makroskopischen Viskosität aus Kapitel D1.1 einzusetzen. Stattdessen wird eine mikroskopische Größe benötigt, um einen besseren Einblick in die Diffusionsdynamik zu

ermöglichen. Als Maß für die Änderung der lokalen Viskosität<sup>[23]</sup> wurde der Diffusionskoeffizient der <sup>1</sup>H Spezies gewählt. In Abbildung D2.12 zeigten die Diffusionskoeffizienten  $D_H$  die gleiche Steigung wie die EMT Kurve. Diese Tatsache zeigt, dass die Diffusion der EMI Spezies bei zunehmender Partikelkonzentration maßgeblich vom Strömungsprofil abhängt und übrige Einflüsse wie Grenzflächeneffekte und Komplexierung zu vernachlässigen sind.

$$\eta_{\text{lokal}} = \frac{kT}{6\pi \cdot R_{h,H} D_H} \quad (\text{D2.7})$$

Um diese Überlegung zu prüfen, werden zunächst die lokale Viskosität und der daraus errechnete Ionenradius für die TFSI Spezies der lithiumfreien Ionogele (Abb. D2.11) errechnet. In Tabelle D2.3 wird deutlich, dass die hydrodynamischen Radien der <sup>19</sup>F Komponenten als annähernd konstant betrachtet werden können. Die Viskositätsänderung durch die Zugabe von Nanopartikeln wird also durch die Einführung der lokalen Viskosität erfolgreich ausgeglichen.

Tabelle D2.3: Aus den  $D_H$ -Ergebnissen (Abb. D2.11 und D2.13) wurde nach Gleichung D2.7 eine lokale Viskosität  $\eta_{\text{lokal}}$  bei 22 °C berechnet. Mit Hilfe der Gleichung D2.6 wurde anschließend der hydrodynamische Radius ( $R_{h,F}$  und  $R_{h,Li}$ ) der <sup>19</sup>F und <sup>7</sup>Li Spezies ermittelt.

<b>Partikelgehalt</b>	<b><math>\eta_{\text{lokal}}</math> [mPa s]</b>	<b><math>R_{h,F}</math> [nm]</b>	<b><math>R_{h,Li}</math> [nm]</b>
reines EMI-TFSI	17,8	0,48	
2 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	19,4	0,47	
3 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	19,8	0,47	
4 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	20,2	0,46	
2 Vol.-% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20,1	0,47	
3 Vol.-% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20,6	0,48	
0,3 M Li-TFSI in EMI-TFSI	23,8	0,49	0,7
3 Vol.-% SiO <sub>2</sub>	25,1	0,54	0,9
3 Vol.-% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	26,8	0,55	0,8

Im Dispersionsmedium der lithiumhaltigen Proben beträgt der berechnete hydrodynamische Radius der Lithiumionen  $R_{h,Li} = 0,7$  nm. Laut Literatur<sup>[23]</sup> entspricht das der räumlichen



Ausdehnung von  $(\text{LiTFSI})_2^-$ . Im Vergleich dazu nimmt die Komplexierungsgrad durch die Zugabe von Nanopartikeln zu. In der nitridischen Probe entspricht  $R_{\text{h,Li}}$  der Größe von  $(\text{LiTFSI})_4^{3-}$ . Im oxidischen Ionogel wird demzufolge die Lithium-Spezies am stärksten komplexiert.

---

## E. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurden die Mikrostruktur und die Ionenbeweglichkeit von Ionogelen untersucht, die in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus der Ionischen Flüssigkeit EMI-TFSI und SiO<sub>2</sub>- bzw. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nanopartikeln hergestellt wurden. Die dazu verwendeten Nanopartikel sind überwiegend kommerziell erhältlich. Nur für ausgewählte Experimente, wenn beispielsweise monodisperse Ausgangsmaterialien Voraussetzung waren, wurden *Stöber*-Nanopartikel selbst synthetisiert.

Mit Hilfe oszillierender Scherexperimente konnte bestätigt werden, dass sowohl die nitridischen als auch die oxidischen Dispersionen ab einem Partikelanteil von 3 Vol.-% Gelcharakter aufweisen. In der Stabilität der Netzwerkstruktur unterscheiden sich die Ionogele der beiden Partikelarten deutlich: Der Elastizitätsmodul der oxidischen Ionogele ist bis zu zwei Zehnerpotenzen kleiner als der der nitridischen Proben gleicher Partikelkonzentration. Aus der Korrelation zwischen Elastizitätsmodul und Partikelkonzentration kann darauf geschlossen werden, dass die Netzwerkstruktur der oxidischen Gele über einen reaktionslimitierten Prozess gebildet werden, wohingegen die Partikel der nitridischen Proben diffusionskontrolliert agglomerieren. Darüber hinaus unterscheidet sich das mechanische Verhalten der Proben bei zeitabhängigen Experimenten. Im Gegensatz zu den nitridischen Proben sind die oxidischen Ionogele stark thixotrop, was wiederum unterstreicht, dass die oxidischen Partikel reaktionskontrollierter Agglomeration unterliegen. Die Unterschiede im viskoelastischen Verhalten wurden auf die stark abweichenden *Van-der-Waals-Kräfte* zurückgeführt.

Bei der Abschätzung der elektrostatischen Kräfte zwischen Kolloiden in EMI-TFSI wurde auf ein Zetapotential von  $\zeta = 10$  mV extrapoliert. In der Literatur werden größere Werte für  $\zeta$  erwartet. Das niedrige Zetapotential steht jedoch mit dem allgemeinen Verständnis im Einklang, dass Ladungen in hochkonzentrierten Salzlösungen besonders effizient abgeschirmt werden. Wenn die elektrostatischen Abstoßungskräfte so gering sind wie hier gemessen, kann der Teilchenabstand zwischen agglomerierten *Stöber-Partikeln*, der auf TEM-Aufnahmen zu sehen ist, wahrscheinlich nur durch sterische Hinderung oder Solvatationskräfte hervorgerufen werden. Unter Berücksichtigung des Solvationseffekts konnte eine Potentialkurve berechnet werden, die sowohl den Partikelabstand von 10 nm erklären als auch das Agglomerationsverhalten der oxidischen und nitridischen Ionogele beschreiben kann. Anhand von SFA-Messungen und MC-Simulationen wurden diese Kräfte auch schon in der

Literatur diskutiert: Es wird eine ca. 5-10 nm dicke Ionenschicht an der Grenzfläche flüssig/fest postuliert, in der die Ionen stark strukturiert angeordnet sind.

Bei einer quantitativen Abschätzung, wie viele Ionen an der Oberfläche immobilisiert sind, wurde mit Hilfe eindimensionaler NMR-Spektren festgestellt, dass in beiden Fällen überwiegend Kationen mit den Partikeln in Wechselwirkung treten. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass der Anteil immobilisierter Ionen in den nitridischen Proben größer ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erkenntnissen aus den rheologischen Experimenten, wenn man bedenkt, dass die fixierten Ionen zur Netzwerkstabilität beitragen. Da sich die fixierten Ionen nicht am Ladungstransport durch die Probe beteiligen können, werden sie bei der Berechnung der EMT-Kurve zum nicht leitenden Probenanteil gezählt. Durch diese Annahme nähern sich die experimentell ermittelten Leitfähigkeiten dem theoretisch vorhergesagten Trend an. Die Messungen der translatorischen Diffusionskoeffizienten  $D$  zeigten, dass die EMI-Spezies generell beweglicher ist als die TFSI Komponente; trotzdem wird  $D_H$  mit steigender Partikelkonzentration stärker verringert als  $D_F$ . Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass bevorzugt Kationen mit der Partikeloberfläche wechselwirken.

Durch die Zugabe der oxidischen und nitridischen Nanopartikel zu EMT-TFSI konnten Quasi-Festelektrolyte hergestellt werden, doch entgegen der Ergebnisse in der Literatur konnte nicht beobachtet werden, dass dadurch die Lithiummobilität verbessert wurde. Trotzdem konnte eine Beeinflussung der Ionenbeweglichkeit durch die Polarität der Partikeloberfläche nachgewiesen werden. Bei den nitridischen Ionogelen treten die Ionen vermehrt mit den Oberflächenfunktionalitäten in Wechselwirkung, was sich im Allgemeinen auf die Gelbildung positiv und auf den Diffusionskoeffizienten negativ auswirkt. Eine Ausnahme bildet hierbei die Lithiumspezies:  $D_{Li}$  erwies sich in den oxidischen und nitridischen Ionogelen als gleich groß, jedoch kleiner als in der partikelfreien IL.

In der vorliegenden Arbeit wurden im Wesentlichen Ionogele mit geringer Partikelkonzentration untersucht, um die Gelbildung zu erforschen und die negativen Auswirkungen auf die Leitfähigkeit durch Viskositätszunahme und steigendes Totvolumen zu umgehen. In künftigen Arbeiten sollte dieser Bereich jedoch zu höheren Partikelkonzentrationen ausgeweitet werden, um den Grenzflächeneffekt hervorzuheben. Da dieser Effekt in den untersuchten Systemen eine entscheidende Rolle spielt, kann eine Erhöhung des Partikelgehalts dazu führen, dass sich die Änderung eines Probenparameters in

---

den resultierenden Messergebnissen ausgeprägter widerspiegelt und auf diese Weise Ursache-Wirkungs-Beziehungen leichter zu identifizieren sind.

Um die Überföhrungszahl zu verbessern, gibt es generell zwei Strategien: die Konzentration oder die Mobilität der Ionen zu erhöhen; letzteres kann realisiert werden, indem entweder der Anionentransport gehemmt oder der Lithiumionentransport begünstigt wird. Bezogen auf die Grenzflächeneffekte ergeben sich daraus mehrere Möglichkeiten:

Da die TFSI Anionen in einer Li-TFSI/EMI-TFSI Lösung immer im Überschuss vorliegen, ist es ein schwieriges Unterfangen, die Anionen so stark zu immobilisieren, dass die Lithiumionen frei vorliegen. Im Folgenden wird daher das Hauptaugenmerk auf die Lithiumspezies gelegt. Eine Erhöhung der Lithiumkonzentration hat zwei positive Effekte: Stehen den Anionen mehr Lithium-Gegenionen zur Verfügung, verringert sich dadurch Koordinationszahl der Li-TFSI Komplexe. Darüber hinaus tragen auf diese Weise mehr Ladungsträger zur Lithiumleitfähigkeit bei. Da die Löslichkeit von Li-TFSI in EMI-TFSI jedoch begrenzt ist, könnten durch Prälithiierung der Nanopartikeloberfläche zusätzliche Ionen in das System eingebracht werden. Dieser Ansatz würde auch den bisher beobachteten Verlust an immobilisierten Lithiumionen ausgleichen. Ein ähnlicher Ansatz wird in Lithium-Ionen-Batterien verfolgt, wenn Elektrodenmaterialien modifiziert werden, um den irreversiblen Kapazitätsverlust durch die SEI-Bildung zu kompensieren.

Da sich eine höhere Li-TFSI Konzentration auf die Viskosität der Lösung und damit wiederum auf die Leitfähigkeit auswirkt, müssen Mischungsverhältnisse mit unterschiedlichen Konzentrationen untersucht werden, um die optimale Probenzusammensetzung für diese gegenläufigen Effekte herauszufinden. Da die PFG-NMR Messungen in Kooperation mit einer anderen Universität durchgeführt wurden, war die Anzahl der Messreihen limitiert. In künftigen Arbeiten sollte die Untersuchung des Lithiumdiffusionskoeffizienten auf Proben mit unterschiedlicher Lithiumkonzentration und höherem Partikelgehalt ausgeweitet werden und in Eigenregie durchgeführt werden. Um die experimentellen Schwierigkeiten, eine hoch viskose Probe blasenfrei in ein NMR-Röhrchen zu überföhren, zu umgehen, könnten alternativ potentiostatische Polarisationsmessungen<sup>[146]</sup> durchgeführt werden. Bei diesem Experiment werden die Ionogele mit lithiumreversiblen Elektroden kontaktiert und alle Ionen außer  $\text{Li}^+$  an der Elektrodengrenzfläche blockiert, so dass Diffusionskoeffizient der Lithiumspezies bestimmt werden kann, sobald sich ein stationärer Zustand eingestellt hat.

Im Gegensatz zu einigen Gelen herkömmlicher Elektrolyte ist die Oberflächenleitfähigkeit in den untersuchten Ionogelen zu vernachlässigen. Da jedoch die Lithiumdiffusion durch die Flüssigphase der Probe aufgrund der Lithiumaffinität der Anionen behindert wird, sollte versucht werden, den konkurrierenden Mechanismus des Ionentransports über die Oberfläche der Festphase zu fördern. Dies kann beispielsweise durch eine Änderung der Oberflächenmodifikation geschehen. Die Funktionalitäten sollten so gewählt werden, dass die Gruppen zwar mit Lithiumionen in Wechselwirkung treten, diese aber nicht zu stark binden. Als ersten Ausgangspunkt könnte man sich des Prinzips der Kationenchromatographie bedienen und Sulfon- bzw. Phosphonsäuregruppen verwenden, von denen bekannt ist, dass sie Lithiumkationen reversibel aufnehmen und abgeben können.

Des Weiteren sollte überlegt werden, künftig lithiumleitende Materialien für den Festphasenanteil zu verwenden, um die Problematik des Totvolumens mit steigendem Partikelgehalt zu umgehen.

Ein weiterer, interessanter Ansatz ist es, eine Synthese-Route<sup>[147]</sup> zu wählen, bei der die Nanopartikel direkt in der IL hergestellt werden. Diese Herangehensweise hat den Vorteil, dass die Morphologie und die Agglomeration der Nanopartikel gezielter gesteuert werden.

Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wird deutlich, dass es sich bei Ionogelen um hoch komplexe Systeme handelt, bei denen bereits kleine Änderungen in der Zusammensetzung einen starken Einfluss auf verschiedene Eigenschaften haben. Ein Verständnis der Vorgänge, die zu diesen Änderungen führen, ist daher unumgänglich, wenn diese Ionogele in Zukunft als Quasi-Festelektrolyte eingesetzt werden sollen. Daher bilden diese Ergebnisse nur eine Grundlage für weitere Experimente, die der Entwicklung effizienter Elektrolyten dienen.

---

---

## F. LITERATUR

- [1] Bruce, P.G., Scrosati, B., Tarascon, J.M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, **2008**, 2930.
- [2] Tarascon, *Nature*, 414, 6861, **2001**, 359
- [3] Möller, K.-C., *ATZe Elektronik*, 3, **2011**, 6.
- [4] Hartnig, C., Krause, T., *ATZe Elektronik*, 3, **2011**, 18.
- [5] Völler, S., *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2009**.
- [6] Winter, M., Brodd, R.J., *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4245.
- [7] Xu, K., *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4303.
- [8] Megashed, S., Scrosati, B., *J. Power Sources*, 51, **1994**, 79.
- [9] Wakihara, M., Yamamoto, O. (Eds). *Lithium Ion Batteries*, Wiley-VCH Verlag, Tokyo, **1998**.
- [10] Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Nazar, L., Ellis, B., Kovacheva, D., *J. Power Sources*, 165, **2007**, 491.
- [11] Zhang, S.S., *J. Power Sources*, 162, **2006**, 1379.
- [12] Knauth, P., *Solid State Ionics*, 180, **2009**, 911.
- [13] Kulkarni, A.R., Maiti, H.S., Paul, A., *Bull. Mater. Sci.*, 6, **1984**, 201.
- [14] Kharton, V.V., Marques, F.M.B., Atkinson, A., *Solid State Ionics*, 174, **2009**, 135.
- [15] Stephan, A.M., K.S. Nahm, *Polymer*, 47, **2006**, 5952.
- [16] Meyer, W.H., *Adv. Mater.*, 10, **1998**, 439.
- [17] Song, J.Y., Wang, Y.Y., Wan, C.C., *J. Power Sources*, 77, **1999**, 183.
- [18] Bhattacharyya, A., Maier, J., *Adv. Mater.*, 16, **2004**, 811.
- [19] Galinski, M., Lewandowski, A., Stepniak, I., *Electrochim. Acta*, 51, **2001**, 5567.
- [20] Lewandowski, A., Swiderska-Mocek, A., *J Power Sources*, 194, **2009**, 601.
- [21] Hardwick, L.J., Holzapfel, M., Wokaun, A., Novák, P., *J Raman Spec.*, 38, **2007**, 110.
- [22] Umebayashi, Y., Mitsugi, T., Fukuda, S., Fujimori, T., Fujii, K. Kanzaki, R., Takeuchi, M., Ishiguro, S.-I., *J. Phys. Chem. B*, 111, **2007**, 13028.
- [23] Umecky, T.; Saito, Y.; Okumura, Y.; Maeda, S.; Sakai, T.; *J. Phys. Chem. B*, 112, **2008**, 3357.
- [24] Saito, Y., Umecky, T., Niwa, J., Sakai, T., Maeda, S., *J. Phys. Chem. B*, 111, **2007**, 11794
- [25] Hofmann, T., *Chemie unserer Zeit*, 38, **2004**, 24.

- 
- [26] Everett, D.H., *Pure Appl. Chem.*, 31, **1972**, 577.
- [27] Usui, H., Matsui, H., Tanabe, N., Yanagida, S., *J. Photochem. Photobio. A*, 164, **2004**, 97.
- [28] Kato, T., Kado, T., Tanaka, S., Okazaki, A., Hayase, S., *J Electro. Soc.*, 153, **2006**, A626.
- [29] Shimano, S.; Zhou, H.; Honman, I.; *Chem. Mater.*, 19, **2007**, 5216.
- [30] Walden, P., *Bull. Acad. Imper. Sci.*, **1914**, 405.
- [31] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Bin Hasan Susan, M.A., Watanabe, M., *J Phys. Chem. B*, 108, **2004**, 16593.
- [32] Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Bin Hasan Susan, M.A., Watanabe, M., *J Phys. Chem. B*, 109, **2005**, 6103.
- [33] Tokuda, H., Ishii, K., Bin Hasan Susan, M.A., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., Watanabe, M., *J Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 2833.
- [34] Kulkarni, P.S., Branco, L.C., Crespo, J.G., Nunes, M.C., Raymundo, A., Afonso, C.A.M., *Chem. Eur. J.*, 13, **2007**, 8478.
- [35] Visser, A.E.; Swatloski, R.P.; Reichert, W.M.; Mayton, R; Sheff, S.; Wierzbicki, A.; Davis, J.H.; Rogers, R.D.; *Environ. Sci. Technol.*, 36, **2002**, 2523.
- [36] Wasserscheid, P., Welton, T. (Eds.), *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2. vollst. überarb. u. erw. Auflage, **2007**.
- [37] Ueno, K.; Hata, K.; Katakabe, T.; Kondoh, M.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chem. B*, 112, **2008**, 9013.
- [38] Auffan, M.; Rose, J.; Bottero, J.-Y.; Lowry, G.V.; Jolivet, J.P.; Wienser, M.R.; *Nature Nanotechnology*, 4, **2009**, 634.
- [39] Lee, S.-A.; Park, K.W., Choi, J.-H.; Kwon, B.-K.; Sung, Y.-E.; *J Electrochem. Soc.*, 149, **2002**, A1299.
- [40] Maier, J.; *Prog. Solid, State Chem.*, 23, **1995**, 171.
- [41] Raab, C.; Simkó, M.; Fiedeler, U.; Netnwich, M.; Gaszso, A.; *NanoTrust-Dossiers*, Nr. 006, 2008
- [42] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, **1996**.
- [43] Morrison, I. D.; Ross, S; *Colloidal Dispersions, Suspensions, Emulsions and Foams*, Wiley Verlag, New York, **2002**.
- [44] Hamann, C.H.; Vielstich, W.; *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4. vollst. überarb. und aktualis. Auflage, **2005**.



- [45] Butt, H.-J., Graf, K., Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [46] Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 2. Auflage, **1991**.
- [47] Kornyshev, A. A., *J. Phys. Chem. B*, 111, **2007**, 5545.
- [48] Bovio, S., Podestà, A., Milani, P., Ballone, P., Del Pópolo, M. F., *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, **2009**, 424118.
- [49] Sieffert, N., Wipff, G., *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 13085.
- [50] Liu, L., Li, S., Cao, Z., Peng, Y., Li, G., Yan, T., Gao, X.-P., *J. Phys. Chem. C*, 111, **2007**, 12161.
- [51] Rollins, J. B., Fitchett, B. D., Conboy, J. C., *J. Chem. Phys. B*, 111, **2007**, 4990.
- [52] Sieffert, N., Wipff, G., *J. Phys. Chem. C*, 112, **2008**, 19590.
- [53] Delgado, A. V., Gonzáles-Caballero, F., Hunter, R. J., Koopal, L. K., Lyklema, J., *Pure Appl. Chem.*, 77, **2005**, 1753.
- [54] Ohshima, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 168, **1994**, 269.
- [55] O'Brien, R. W., White, L. R., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 74, **1978**, 1607.
- [56] Rowlands, W. N., O'Brien, R. W., Hunter, R. J., Partick, V., *J. Colloid Interface Sci.*, 188, **1997**, 325.
- [57] Johnson, S. B., Scales, P. J., Healy, T. W., *Langmuir*, 15, **1999**, 2836.
- [58] Kosmulski, M., Gustafsson, J., Rosenholm, J. B., *J. Colloid Interface Sci.*, 275, **2004**, 317.
- [59] Kosmulski, M., Granqvist, B., Rosenholm, J. B., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 254, **2005**, 179.
- [60] Ueno, K.; Inaba, A.; Kondoh, M.; Watanabe, M.; *Langmuir*, 24, **2008**, 5253
- [61] Hogshead, C. G., Manias, E., Williams, P., Lupinsky, A., Painter, P., *Energy Fuels*, 25, **2011**, 293
- [62] Perkin, S.; Albrecht, T.; Klein, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 12, **2010**, 1243.
- [63] a.) Perkin, S.; Crowhurst, L.; Niedermeyer, H.; Welton, T.; Smith, A.M; Gosvami, N.N.; *Chem. Commun.*; 47, **2011**, 6572; b.) Perkin, S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*; 14, **2012** 5052
- [64] Smoluchowski, M. v.; *Zeitschrift f. physikalische Chemie* 92, **1917**, 129.
- [65] Dörfler, H.-D., *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2002.

- 
- [66] Minor, M., Van Leeuwen, H. P., *Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol. IV: Particulate Colloids, Chapter IV: Kinetics and Dynamics*, Lyklema, J. (Ed.), Academic Press, 2005.
- [67] Mersmann, A., *Crystallization Technology Handbook*, Dekker Verlag, New York, 2. Auflage, **2001**.
- [68] Hausdorff, F., *Math. Ann.* 79, **1919**, 157.
- [69] Mandelbrot, B. B., *Die fraktale Geometrie der Natur*, Birkhäuser Verlag, Basel, 1987.
- [70] Stieß, M., *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, **2009**.
- [71] Forrest, S. R., Witten, T. A., *J. Phys. A* 12, **1979**, L109.
- [72] Witten, T. A., Sander, L. M., *Phys. Rev. Lett.* 47, **1981**, 1400.
- [73] Kolb, M., Botet, R., Jullien, R., *Phys. Rev. Lett.* 51, **1983**, 1123.
- [74] Meakin, P., *Phys. Rev. Lett.* 51, **1983**, 1119.
- [75] Kolb, M., *Phys. Rev. Lett.* 53, **1984**, 1653.
- [76] Aubert, C., Cannell, D. S., *Phys. Rev. Lett.* 56, **1986**, 738.
- [77] Meakin, P., Jullien, R., *J. Chem. Phys.* 89, **1988**, 246.
- [78] Shih, W. Y., Liu, J., Shih, W.-H., Aksay, I. A., *J. Stat. Phys.*, 62, **1991**, 961.
- [79] Kolb, M., Jullien, R., *Physique Lett.*, 45, **1984**, L-977.
- [80] Schaefer, D. W., Martin, J. E., *Phys. Rev. Lett.*, 52, **1984**, 2371.
- [81] a.) Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., Meakin, P., *Nature* 339, **1989**, 360. b.) Lin, M. Y., Lindsay, H. M., Weitz, D. A., Ball, R. C., Klein, R., Meakin, P., *Phys. Rev. A* 41, **1990**, 2005.
- [82] Hiemenz, P. C., Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Dekker, New York, 3. Auflage, **1997**.
- [83] Stauffer, D., Aharony, A., *Perkolationstheorie – Eine Einführung*, VCH-Verlag, Weinheim, 1995.
- [84] Flory, P. J., *Faraday Discuss.*, 57, **1974**, 7.
- [85] Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S., Kramer, O., *Polymer Gels Networks*, 1, **1993**, 5.
- [86] a.) Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* 9, **1941**, 660; b.) Flory, P. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, **1941**, 3083; c.) Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* 10, **1942**, 51; d.) Flory, P. J., *J. Chem. Phys.* 46, **1942**, 132.
- [87] Stockmayer, W. H., *J. Chem. Phys.* 11, **1943**, 45.

- 
- [88] Brinker, C. J., Scherer, G., W., *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, London, 1990.
- [89] Zallen, R., *Sol-Gel Science: The Physics of Amorphous Solids*, Wiley Verlag, New York, 1983.
- [90] Bunde, A.; Kantelhardt, J.W.; *Introduction to percolation theory*, in: *Diffusion in condensed matter*; Kärger, J.; Haberlandt, R.; Heitjans, P. (Eds.); Vieweg Verlag Braunschweig, **1998**.
- [91] Frömling, T.; Kunze, M.; Schönhoff, M.; Sundermeyer, J.; Roling, B.; *J. Phys. Chem. B*; 112, 2008, 2985.
- [92] McLachlan, D.S., Blaszkiewicz, M., Newnham, R.E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, **1990**, 2187.
- [93] Barsoukov, J., Macdonald, R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley Verlag, New Jersey, 2. Auflage, **2005**.
- [94] Campo, M.A., Woo, L.Y., Mason, T.O., Garboczi, E.J., *J. of Electroceramics*, 9, **2002**, 49.
- [95] Landauer, R., *AIP Conf. Proc.* 40, **1978**, 2.
- [96] Orazem, M.E.; Tribollet, B.; *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, John Wiley & Sons Verlag, New Jersey, 2008.
- [97] Irvine, T.S.; Sinclair, D.C.; West, A.R.; *Adv. Mater.* 2, **1990**, 132.
- [98] Macdonald, J.R.; Schoonman, J., Lehnen, A.P., *J. Electroanal. Chem.*, 131, **1982**, 77.
- [99] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Überarb. Auflage, **2002**.
- [100] Price, W.S.; *Concepts Magn. Reson.*; 9, **1997**, 299.
- [101] Cohen, Y.; Avram, .; Frish, L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 44, **2005**, 520.
- [102] Stejskal, E.O.; Tanner, J.E.; *J. Chem. Phys.* 42, **1965**, 288.
- [103] Tanner, J.E.; *J. Chem. Phys.* 52, **1970**, 2523.
- [104] Price, W.S.; *Concepts Magn. Reson.*; 10, **1998**, 197.
- [105] Schmeer, G.; *Praktikumsskript Lichtstreuung*, Fachbereich Chemie, Universität Regensburg, **2008**.
- [106] Berne, B.J., *Dynamic light scattering*, Wiley, New York; **1976**.
- [107] Budina, D.; *Bachelorarbeit*, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, **2010**.
- [108] Koppel, D.E., *J. Chem Phys.* 57, **1972**, 4814.
-

- 
- [109] Provencher, S.W., *Comp. Phys. Com.*, 27, **1982**, 229.
- [110] Malvern Instruments, *FAQ – What is heterodyning?*
- [111] Malvern Instruments, *FAQ – Measuring zeta potential using phase analysis light scattering (PALS)?*
- [112] Malvern Instruments, *FAQ – What ist the M3 technique?*
- [113] Minor, M., van der Linde, A.J.; van Leeuwen, H.P.; Lyklema, J.; *J. Colloid Interface Sci*, 189, **1997**, 370.
- [114] Mezger, Th.; *Das Rheologie Handbuch*, Vincentz Network, Hannover, 3. überarb. Auflage, **2010**.
- [115] Wedler, G.; Freund, H.-J.; *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 6. vollst. überarb. u. aktualis. Auflage; **2012**.
- [116] Sakaebe, H., Matsumoto, H., *Electrochem. Commun.*, 5, **2003**, 594.
- [117] Holzapfel, M., Jost, C. Novak, P., *Chem. Commun.*, **2004**, 2098.
- [118] Garcia, B., Lavallee, S., Perron, G., Michot, C., Armand, M., *Electrochim. Acta.*, 49, **2004**, 4583.
- [119] Holzapfel, M., Jost, C., Prodi-Schwab, A., Krumeich, F., Wursig, A., Buqa, Novak, P., *Carbon*, 43, **2005**, 1488.
- [120] Kuboki, T., Okuyama, T., Ohsaki, T., Takami, N., *J. Power Sources*, 164, **2005**, 766.
- [121] Hayashi, K., Nemoto, Y., Akuto, K., Sakurai, Y., *J. Power Sources*, 164, **2005**, 689.
- [122] Egashira, M., Tanaka-Nakagawa, M., Watanabe, I., Okada, S., Yamaki, J.-I., *J. Power Sources*, 160, **2006**, 1387.
- [123] Ishikawa, M., Sugimoto, T., Kikuta, M., Ishiko, E., Kono, M., *J. Power Sources*, 162, **2006**, 658.
- [124] Matsumoto, H., Sakaebe, H., Tatsumi, K., Kikuta, M., Ishiko, E., Kono, M., *J. Power Sources*, 160, **2006**, 1308.
- [125] Seki, S., Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Ohno, Y., Usami, A., Mita, Y., Kihira, N., Watanabe, M., Terada, N., *J. Power Sources*, B110, **2006**, 10228.
- [126] Sakaebe, H, Matsumoto, H., Tatsumi, K., *Electrochim. Acta.*, 53, **2007**, 1048.
- [127] Guerfi, A., Duchesne, S., Kobayashi, Y., Vijh, A., Zaghbi, K., *J. Power Sources*, 175, **2008**, 866.
- [128] Wang, J., Chew, S.Y., Zhao, Z.W., Ashraf, S., Wexler, D., Chen, J., Ng, S.H., Chou, S.L., Liu, H.K., *Carbon*, 46, **2008**, 229.
- [129] Sugimoto, T., Atsumi, Y., Kikuta, M., Ishiko, E., Kono, M., Ishikawa, M., *J. Power Sources*, 189, **2009**, 802.

- 
- [130] Matsumoto, H.; Sakaebe, H.; Tatsumi, K.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M.; *J. Power Sources*, 160, **2006**, 1308.
- [131] Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M.; *Inorg. Chem.* 35, **1996**, 1168.
- [132] Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M.A.B.H.; Hayamazu, K.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 19593.
- [133] Bonhôte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Grätzel, M., *Inorg. Chem.*, 35, **1996**, 1168.
- [134] Sepeur, S.; *Nanotechnologie*, Vincentz Network Verlag, **2008**.
- [135] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *J. Colloid Interf. Sci.*; 26, **1968**, 62.
- [136] Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley Verlag, New York, **1979**.
- [137] a.) Handbuch zum Novocontrol Gerät; b.) [www.novocontrol.de/html/intro.appl.htm](http://www.novocontrol.de/html/intro.appl.htm)
- [138] Malvern Instruments, a.) *Technical Note MRK656-01*, b.) *Technical Note MRK654-01*, c.) *Technical Note MRK1839*.
- [139] Tokuda, H.; Ishii, K.; Susan, M.A.B.H.; Tsuzuki, S.; Hayamazu, K.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chem. B*, 110, **2006**, 2833.
- [140] Buscall, R., Mills, P.D.A., Goodwin, J.W., Lawson, D.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84, **1988**, 4249.
- [141] Butt, H.-J., Graf, K., Kappl, M., *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [142] Bovio, S., Podestà, A., Milani, P., Ballone, P., Del Pópolo, M. F., *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, **2009**, 424118.
- [143] Israelachvili, J.N.; Wennerström, H.; *Nature*, 379, **1996**, 219.
- [144] Ueno, K.; Imaizumi, S.; Hata, K.; Watanabe, M.; *Langmuir*, 25, **2009**, 825.
- [145] Largeot, C.; Portet, C.; Chmiola, J.; Taberna, P.L.; Gogotsi, Y.; Simon, P.; *J. Am. Chem. Soc.*, 130, **2008**, 2730.
- [146] Bruce, P.G., Vincent, C.A.; *J. Electroanal. Chem.*, 225, **1987**, 1.
- [147] Jakob, D.S.; Joseph, A.; Mallenahalli, S.P.; Shanmugam, S.; Makhluif, S.; Calderon-Moreno, J.; Kolytyn, Y.; Gedanken, A.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; 44, **2005**, 6560.

---

---

---

## G. ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
AFM	Rasterkraftmikroskop ( <i>atomic force microscope</i> )
BMI	1-Butyl-3-methylimidazolium
CCA	Cluster-Cluster-Agglomeration
CCD	charge-coupled device
CLNS	<i>complex nonlinear least square fitting</i>
CPE	Konstantphasenelement
DLA	Diffusionslimitierte Agglomeration
DLCA	Diffusionslimitierte Clusteragglomeration
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DLVO	<i>Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek</i>
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
EMI	1-Ethyl-3-methylimidazolium
FG	Feldgradient
FID	free induction decay
IL	ionische Flüssigkeit
M3	<i>Mixed mode measurement</i>
MCA	Monomer-Cluster-Agglomeration
MD	Molekulardynamik
NMR	Kernresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance</i> )
PALS	<i>Phase Analysis Light Scattering</i>
PFG	Feldgradientenpuls ( <i>pulsed field gradient</i> )
ppm	<i>parts per million</i>
RF	Radiofrequenz
RLA	Reaktionslimitierte Agglomeration
RLCA	Reaktionslimitierte Clusteragglomeration
SE	Spin-Echo
SFA	Oberflächenkraftgerät ( <i>surface force apparatus</i> )
SHE	Standardwasserstoffelektrode
STE	Stimuliertes Echo
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TFSI	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
VTF	<i>Vogel-Tamman-Fulcher</i>