

**NMR-Untersuchungen zur kollektiven
Diffusion von Wasser und gelösten Ionen:
Die dynamische Hydratationszahl und der
Einfluss poröser Materialien**

Der Fakultät für Physik und Geowissenschaften

der Universität Leipzig

eingereichte

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl. Phys. Steffen Beckert

geboren am 09.07.1982 in Zwickau

Gutachter: F. Stallmach, P. Heitjans

Tag der Verleihung: 15.07.2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	4
2	Die Dynamik der Hydratation	6
2.1	Solvatation und Hydratation	6
2.2	Stationäre Betrachtung der Hydratation	7
2.2.1	Aufbau der Hydratationshülle	7
2.2.2	Überlappung von Hydratationshüllen	9
2.2.3	Ionenpaarbildung	10
2.3	Dynamische Aspekte der Hydratationshülle	11
2.3.1	Austausch der Wassermoleküle	11
2.3.2	Mittlere Verweilzeiten in der Hydratationshülle	13
2.3.3	Strukturformer und Strukturbrecher	15
2.4	Mikrokinetische Beschreibung der Selbstdiffusion	17
2.4.1	Der Selbstdiffusionskoeffizient	17
2.4.2	Effektiver hydrodynamischer Radius nicht-kugelförmiger Partikel	21
2.4.3	Der Einfluss der Ionendiffusion auf die Hydratationshülle	22
2.4.4	Die dynamische Hydratationszahl	23
2.4.5	Die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion	25
2.5	Zusammenfassung der Hydratationseffekte	27
3	NMR-Diffusometrie	29
3.1	Grundlagen der NMR-Diffusometrie	29
3.2	Charakterisierung poröser Materialien mittels PFG NMR	31
3.3	Beispiel 1: NMR-Untersuchungen der Selbstdiffusion von Lithium- sowie Caesium-Kationen in mesoporösem Siliziumschaum	33
3.4	Beispiel 2: Der strukturbrechende Effekt von Caesiumchlorid in Wasser .	36
3.5	Zusammenfassung der NMR-Diffusometrie	38
4	NMR-Untersuchungen wässriger Lithiumchlorid-Lösungen	40
4.1	Einleitung	40
4.2	Probenpräparation	41
4.3	PFG NMR-Experimente	41
4.4	Ergebnisse und Diskussion	43
4.4.1	Selbstdiffusionskoeffizienten	43
4.4.2	Dynamische Hydratationszahlen	47
4.4.3	Charakteristische Korrelationslänge der Wasser-Diffusion in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen	52

Inhaltsverzeichnis

4.5	Zusammenfassung	56
5	Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik in der Hydratationshülle	58
5.1	Lithiumchlorid-Lösungen in nanoporösen Gläsern	59
5.1.1	Synthese und Probenpräparation	59
5.1.2	^1H und ^7Li NMR-Diffusometrie	64
5.1.3	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1.4	Zusammenfassung	71
5.2	Beweglichkeit von Lithium-Ionen und Wassermolekülen in mikroporösen Li-LSX Kristallen	73
5.2.1	Synthese und Probenpräparation	74
5.2.2	NMR-Experimente	75
5.2.3	Ergebnisse und Diskussion	76
5.2.4	Zusammenfassung	85
6	Zusammenfassung und Ausblick	87
7	Anhang	91
7.1	Tabellierte Selbstdiffusionskoeffizienten aus Abschnitt 4.4.1	91
7.2	Tabellierte hydrodynamische Radien und dynamische Hydratationszahlen aus Abschnitt 4.4.2	92
8	Literaturverzeichnis	93
9	Abbildungsverzeichnis	114
10	Tabellenverzeichnis	117
11	Bibliographische Beschreibung	118
12	Eigene Publikationen	119

1 Einleitung und Motivation

Die Energiespeicherung in Hochleistungsanwendungen wie beispielsweise der Elektromobilität oder der regenerativen Energieversorgung durch Windkraft- und Photovoltaikanlagen erfordert schnelle und hochkapazitive Speichermechanismen [1]. Eine potentielle Methode zur Speicherung der elektrischen Energie stellen dabei moderne Akkumulatoren dar. Aufgrund der hohen Ladungsdichte eignet sich die in den letzten zwei Jahrzehnten etablierte Lithium-Ionen-Technologie [2–5]. Da diese in Hochleistungsanwendungen bislang jedoch ökonomisch ineffektiv arbeitet, wird aktuell auch intensiv an weiteren Akkutechnologien geforscht [6, 7]. Allen gemein ist, dass für den Lade- und Entladevorgang eine Wanderung der Ionen zwischen den beiden Elektroden des Akkumulators stattfindet. Je einfacher und schneller diese Ionenwanderung möglich ist, desto höher ist die abgegebene beziehungsweise aufgenommene Leistung des Akkumulators. Dabei muss einerseits der Transport durch den Elektrolyten zwischen den beiden Elektroden möglichst effektiv ablaufen und andererseits müssen sich die Ionen ungehindert an der Elektroden-Elektrolyt-Grenzfläche ein- beziehungsweise auslagern lassen.

Im einfachsten Fall besteht der Elektrolyt aus einem polaren Lösungsmittel. Dieses ist in einem porösen Separator eingebracht, welcher die elektrische Isolation der Elektroden untereinander gewährleistet. Tritt bei einem Lade- oder Entladevorgang des Akkumulators ein Ion von einer Elektrode in die Elektrolytlösung ein, so lagern sich aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung die polaren Lösungsmittelmoleküle um das Ion an. Der Transport des Ions zur gegenüberliegenden Elektrode findet nun zusammen mit einer das Ion umgebenden Hülle aus Lösungsmittelmolekülen statt. Beim Einlagern des Ions an der gegenüberliegenden Elektrode muss diese Hülle nun wieder abgestreift wer-

den. Für einen effektiven Ionentransport spielt daher die Stärke der Wechselwirkung der Lösungsmittelmoleküle mit den zu transportierenden Ionen eine entscheidende Rolle.

Die Charakterisierung der Mobilität der Ionen im Elektrolyten geschieht dabei üblicherweise mittels der Messung der Leifähigkeiten [8]. Diese makroskopische Form der Charakterisierung erlaubt jedoch keine detaillierte Analyse der Beweglichkeiten von individuellen Ionen. Die Kernspinresonanzspektroskopie hingegen bietet die Möglichkeit der Untersuchung der einzelnen Bestandteile des Elektrolyten. Dabei gehört die Untersuchung wässriger Elektrolytlösungen zu den ersten Anwendungsgebieten der Kernspinresonanzspektroskopie [9–15]. Mit der heutzutage etablierten Erweiterung der Kernspinresonanzspektroskopie durch den Einsatz zusätzlicher gepulster Magnetfeldgradienten ist die direkte Messung der Beweglichkeiten von nahezu allen Bestandteilen der Lösung möglich [16].

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel wässriger Lithiumchlorid- und Caesiumchlorid-Lösungen der Einfluss von Ionen auf die dynamischen Eigenschaften innerhalb der Flüssigkeiten untersucht. Dabei wird neben der ionischen Mobilität auch die Dynamik der Wassermoleküle untersucht. Um den Transport innerhalb poröser Separator- und Elektrodenmaterialien zu modellieren, wird zusätzlich der Einfluss poröser Materialien auf die dynamischen Eigenschaften der Elektrolytlösungen analysiert.

Im nachfolgenden Kapitel sind der Stand der Forschung zusammengetragen und die benötigten Begrifflichkeiten sowie Definitionen herausgearbeitet. Es wird dargelegt, wie durch das Einbringen von Ionen in Wasser strukturelle Veränderungen auftreten und wie sich dies auf die dynamischen Eigenschaften innerhalb der Flüssigkeiten auswirkt. Nach einer daran anschließenden Einführung in die verwendete Messtechnik, der Kernspinresonanzspektroskopie mit zusätzlichen gepulsten Magnetfeldgradienten, folgen zwei Kapitel mit experimentellen Untersuchungen. So wird zunächst die Mobilität von Lithium-Ionen, Chlorid-Ionen und Wassermolekülen in wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen analysiert. Daran anschließend wird am Beispiel nanoporöser Gläser und mikroporöser Zeolithe der Einfluss poröser Materialien auf die dynamischen Eigenschaften der Lösungen untersucht. Abschließend folgt eine Zusammenfassung aller Ergebnisse.

2 Die Dynamik der Hydratation

In diesem Kapitel werden die die Dynamik der Hydratation betreffenden Effekte erläutert. Um die Komplexität von sich überlagernden Effekten so klar wie möglich darzustellen, werden insbesondere in den ersten Abschnitten zunächst eindeutige Definitionen der benötigten Begrifflichkeiten herausgearbeitet. Dies erfolgt anhand eines systematischen Zusammentrags von experimentellen Erkenntnissen und analytischen Beschreibungen aus der Literatur. Darauf aufbauend werden Konzepte wie der effektive hydrodynamische Radius eines Hydratationskomplexes, die dynamischen Hydratationszahl und die Beschreibung der konzentrationsabhängigen Selbstdiffusion entwickelt.

2.1 Solvation und Hydratation

Die im Zusammenhang mit Löse- oder Dissoziationsprozessen auftretende Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an die gelösten Teilchen wird im Allgemeinen als Solvation bezeichnet. Ein Beispiel dafür ist die Anlagerung polarer Lösungsmittelmoleküle an die gelösten Metall-Ionen in Elektrolytlösungen aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung. Die attraktive Wechselwirkung muss dabei nicht zwingend elektrostatischer Natur sein, sondern kann auch auf chemisch spezifischere Effekte, wie die Wasserstoffbrückenbindung zurückgeführt sein (sinngemäße Definition gemäß IUPAC¹ [18]). Im speziellen Fall, dass Wasser als Lösungsmittel dient, wird der Effekt der Solvation als *Hydratation* bezeichnet.

¹Die International Union of Pure and Applied Chemistry (kurz: IUPAC) ist eine anerkannte Institution, welche verbindliche Empfehlungen unter anderem zu Nomenklatur, Symbolen, Terminologie und standardisierten Messmethoden definiert [17].

Die in der Literatur gewählten Definitionen sind oft abhängig von dem gewählten Zeitfenster der Beobachtung [19]. Daher werden nachfolgend zunächst die bei der Hydratation involvierten Effekte und Begriffe in einem stationären Bild eingeführt und erläutert. Diese Momentaufnahme spiegelt die statische Struktur der Hydratationshülle wieder und lässt sich experimentell beispielsweise durch RÖNTGEN- und Neutronenstreuungsexperimente messen [20]. Daran anschließend werden die dynamischen Aspekte der Hydratation diskutiert.

2.2 Stationäre Betrachtung der Hydratation

2.2.1 Aufbau der Hydratationshülle

In reinem Wasser liegt ein Wassermolekül aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zu benachbarten Wassermolekülen tetraedrisch koordiniert vor [21, 22] (siehe Abb. 2.1 (a)). Wird eines der Wassermoleküle durch ein elektrisch neutrales, kugelförmiges Partikel, zum Beispiel mit äquivalenter Ausdehnung eines Ions, ersetzt (Abb. 2.1 (b)), führt dies zu einem Bruch der Wasserstoffbrückenbindungen [20, 23], welche zu dem ersetzten Wassermolekül geknüpft waren. Der Platzbedarf des eingebrachten Partikels kann dabei zu einer eventuellen Änderung der räumlichen Anordnung der umgebenden Wassermoleküle führen. Erhält das eingebrachte Partikel eine zentral positionierte, elektrisch positive Punktladung (Kation², Abb. 2.1 (c)), so kommt es zu einer abstoßenden Wechselwirkung elektrostatischer Natur mit den positiven Partialladungen an den Wasserstoffatomen der Wassermoleküle und zu einer attraktiven Wechselwirkung mit der negativen Partialladung am Sauerstoffatom. Dies führt zu einer Umorientierung der zum Ion benachbarten Wassermoleküle derart, dass die Sauerstoffatome dem Ion zugewandt und die Wasserstoffatome abgewandt sind (Abb. 2.1 (d)). Diese Wassermoleküle formen die sogenannte

²Der Ladungsradius eines Atomkerns beträgt einige Femtometer (zum Beispiel ${}^7\text{Li}$: $2,41 \cdot 10^{-15}$ m [24]), was klein ist im Vergleich zu den Ionenradien im Bereich von Ångström (${}^7\text{Li}$: $\approx 0,7 \cdot 10^{-10}$ m [25]). Damit ist es durchaus gerechtfertigt ein Ion in den nachfolgenden Betrachtungen näherungsweise als eine Punktladung zu behandeln.

2 Die Dynamik der Hydratation

Hydratationshülle des Ions. Im Falle einer elektrisch negativen Ladung (Anion) ist dieser Effekt invers analog.

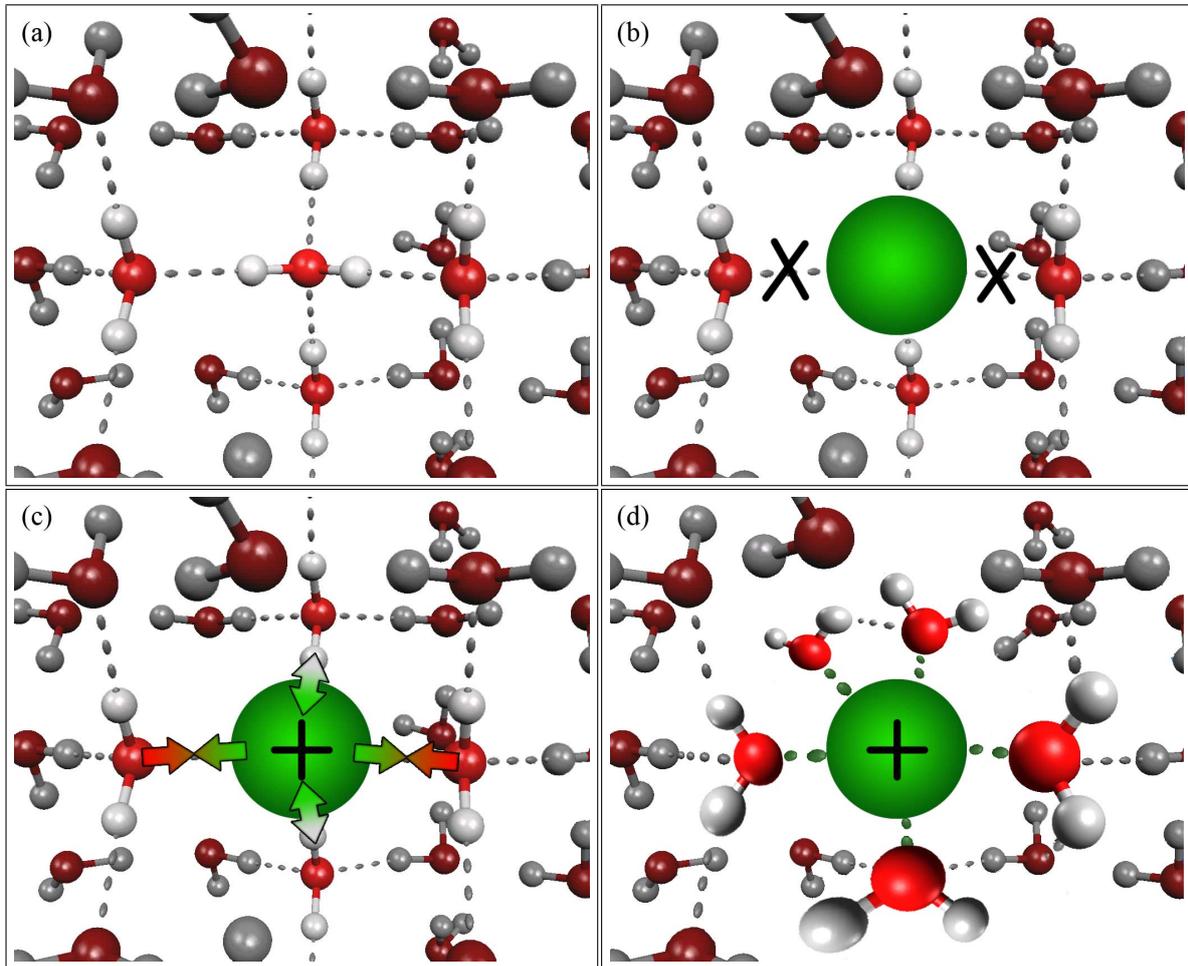


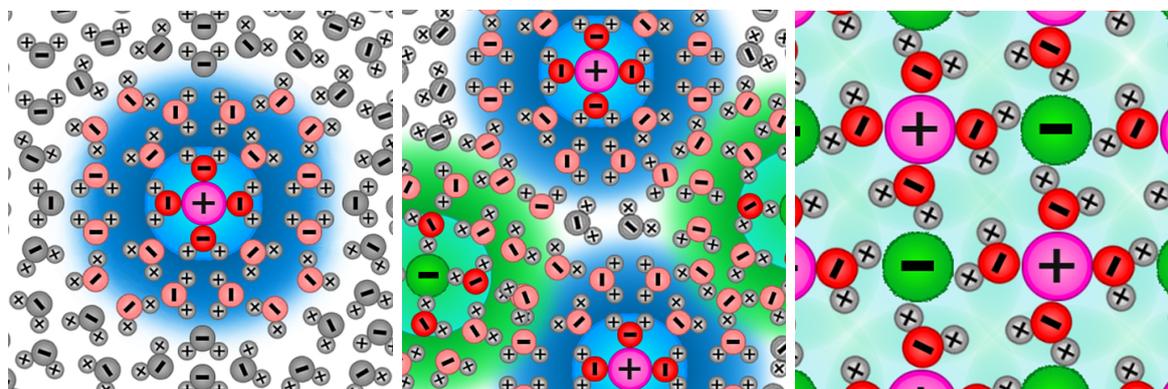
Abb. 2.1: (a) Reines Wasser in tetraedrischer Koordination. (b) Ersetzung eines Wassermoleküls durch ein elektrisch neutrales, kugelförmiges Partikel. (c) Verleihung einer elektrisch positiven Punktladung. (d) Ausformung einer Hydratationshülle.

Die Ordnung der nächsten Nachbarn des Ions ruft wiederum eine Umorientierung weiter entfernter Wassermoleküle hervor. Diese indirekt beeinflussten Wassermoleküle vergrößern die Hydratationshülle. Die Summe der direkt zum Ion benachbarten Wassermoleküle wird als innere oder auch erste Hydratationshülle, die indirekt beeinflussten Wassermoleküle als äußere Hydratationshülle beziehungsweise als Hydratationshülle höherer Ordnung bezeichnet.

Zwei wichtige quantitativ charakterisierende Parameter der Hydratation sind die Koordinationszahl und die Hydratationszahl. Die Koordinationszahl gibt die Anzahl an nächsten Nachbarn zum Ion an und zählt die Wassermoleküle, welche sich in der inneren Hydratationshülle befinden (= Koordinationshülle) [26]. Die Hydratationszahl hingegen gibt die Anzahl aller durch die Anwesenheit eines Ions in ihrer räumlichen Orientierung beeinflussten Wassermoleküle inklusive der inneren Hydratationshülle an.

2.2.2 Überlappung von Hydratationshüllen

Die bisher geführte Diskussion beschreibt die Hydratation, wie sie in stark verdünnten Lösungen vorliegt. Eine sukzessive Erhöhung der Ionenkonzentration führt zu einer Überlappung der Hydratationshüllen (siehe Abb. 2.2).



verdünnte Lösung

Überlapp der
äußeren Hydratationshüllen

Sättigungskonzentration

Abb. 2.2: Schematische Darstellung der Überlappung von Hydratationshüllen.

Für die Konzentration, bei der die inneren Hydratationshüllen beginnen zu überlappen, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Begriff *Überlappkonzentration* eingeführt³. Ausgehend von einem vierfach koordinierten Lithium-Ion [28–30] und einem

³Die hier eingeführte Definition der Überlappkonzentration erfolgt in Anlehnung an ein verwandtes Konzept aus der Polymerphysik: „Bei der Solvatation von [...] Makromolekülen versteht man unter der Überlappkonzentration die Konzentration, ab welcher Kontakt zweier makromolekularer Teilchen in Lösung erwartet werden kann.“ [27].

sechsfach koordinierten Chlorid-Ion [31, 32] beträgt die Überlappkonzentration einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung etwa 0.24 g/g, was ca. 30% der Sättigungskonzentration der Lösung bei 25 °C entspricht.

Die Überlappung der Hydratationshüllen kann als eine gemeinsame Nutzung eines bestimmten Wassermoleküls für die Hydratationshülle mehrerer Ionen angesehen werden [33, 34]. Insbesondere bei hohen Konzentrationen besteht die Möglichkeit, dass sich auf der Verbindungslinie zwischen benachbarten An- und Kationen nur ein einziges Wassermolekül befindet. Dabei findet gleichzeitig eine attraktive Wechselwirkung der positiven Partialladung dieses Wassermoleküls mit einem Anion und der negativen Partialladung mit einem Kation statt. Das Kat- und Anion teilen sich somit das Wassermolekül für ihre jeweilige Hydratationshülle.

2.2.3 Ionenpaarbildung

Im Falle der Hydratation eines Kations stehen die entgegengesetzt geladenen Anionen und die Wassermoleküle in ständiger Konkurrenz um einen benachbarten Platz zum Kation [35]. MARCUS und HEFTER [36] geben an, dass bei Raumtemperatur in wässrigen Elektrolyten, deren Anion-Kation-Verhältnis 1:1 beträgt, keine Ionenpaarungseffekte auftreten. Dabei ist anzumerken, dass deren angesetzte Betrachtung von vollständig mit Wassermolekülen besetzten und ungestörten Koordinationshüllen ausgeht und somit nur für Konzentrationen kleiner der Überlappkonzentration gültig ist. Für den geringsten Kation-Anion-Abstand in einer wässrigen 0,01 molaren 1:1-Elektrolytlösung gibt BAHE [37] einen Wert von etwa 43 Å an.

Für Konzentrationen oberhalb der Überlappkonzentration finden allerdings nachweislich Ionenpaarungen statt [38–41]. So haben PETIT et al. [41] in einer konzentrierten, wässrigen Lithiumchlorid-Lösung ($c \approx 0,6$ g/g) mit Hilfe von molekulardynamischen Simulationen beobachtet, dass es zum Eintritt von Chlorid-Ionen in die innere Hydratationshülle der Lithium-Ionen kommt. In der untersuchten Lösung wurden dabei drei verschiedene, stabile Konstellationen der Hydratationshülle beobachtet (siehe Abb. 2.3). In der häufigsten Konstellation (2/3 aller Fälle) ist das Lithium-Ion von vier Wassermo-

lekülen umgeben, wobei die anderen beiden Konstellationen entweder ein Chlorid-Ion und drei Wassermoleküle oder zwei Chlorid-Ionen und zwei Wassermoleküle in der Koordinationshülle des Lithium-Ions aufweisen (Wahrscheinlichkeit: jeweils 1/6). Durch experimentelle Untersuchungen mit RÖNTGEN- und Neutronen-Streuung wurde die Ionenpaarung von Li^+ und Cl^- direkt nachgewiesen [42–45]. Weiterhin berichten RUDOLPH et al. [46] (RAMAN-Spektroskopie) und AGNEW [47] (theoretische Betrachtung) davon, dass bei hohen Konzentrationen in wässriger Lithiumchlorid-Lösung Ionenpaarung auftritt, welche in deren Untersuchungen bei niedrigen Konzentrationen nicht beobachtet wurde.

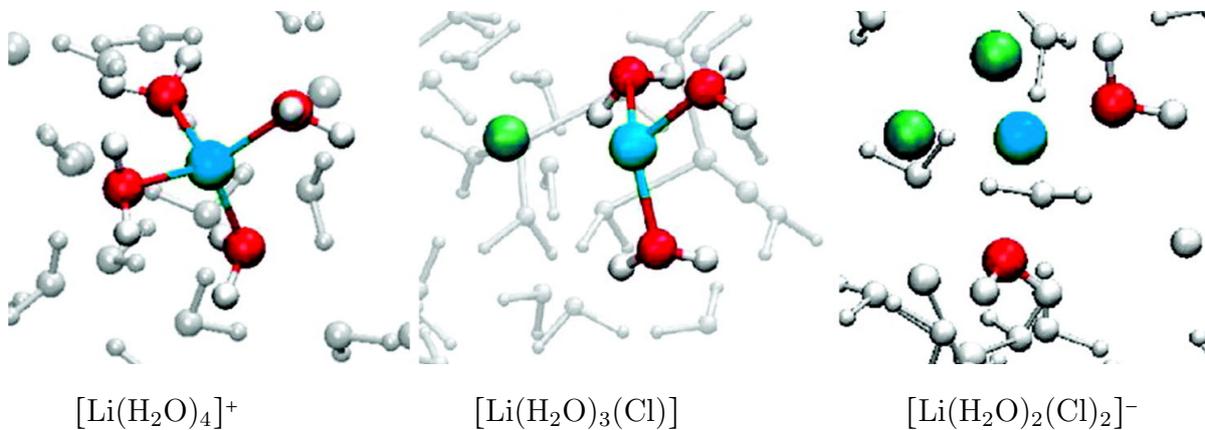


Abb. 2.3: Darstellung der drei stabilen Formationen der Hydratationshülle eines Lithium-Ions in konzentrierter Lithiumchlorid-Lösung. Lithium-Ion in blau, Chlorid-Ion in grün, Sauerstoffatom in rot und Wasserstoffatom in weiß (Abbildung aus [41], nachbearbeitet).

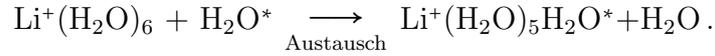
2.3 Dynamische Aspekte der Hydratationshülle

2.3.1 Austausch der Wassermoleküle

Bei der zeitlichen Entwicklung des im vorangegangenen Abschnitt eingeführten, statischen Bildes der Hydratationshüllenstruktur ist der Austausch von hydratisierenden Wassermolekülen mit den umgebenden Wassermolekülen der dominierende Prozess. Dies wird nachfolgend wieder am Beispiel einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung diskutiert.

2 Die Dynamik der Hydratation

Der Austausch eines Wassermoleküls aus dem Hydratationskomplex $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ mit einem Wassermolekül der umgebenden Phase (H_2O^*) lässt sich schematisch darstellen gemäß



HERMANSSON und WOJCIK [48] geben für diesen Vorgang zwei mögliche Prozesse an: den assoziativen und dissoziativen Austausch (siehe Abb. 2.4). Im Falle des assoziativen Austauschs „bindet“ sich das H_2O^* zunächst zusätzlich an den $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ -Komplex, so dass das Lithium-Ion siebenfach koordiniert als $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_6\text{H}_2\text{O}^*$ vorliegt. Im nächsten Schritt verlässt ein H_2O die Hydratationshülle und der Austausch ist abgeschlossen. Bei einem dissoziativen Austausch hingegen verlässt zunächst ein H_2O die Hydratationshülle, woraus eine fünffache Koordination $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_5$ entsteht. Erst jetzt tritt das H_2O^* in die Hydratationshülle des Lithium-Ions ein.

Entsprechende molekulardynamische Simulationen [48] führen zu dem Ergebnis, dass in einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung mit einer Konzentration von rund 0,02 g/g ausschließlich dissoziativer Austausch stattfindet. IMPEY et al. [20, 49] haben weiterhin festgestellt, dass dieser Austausch nicht durch die Translation der Wassermoleküle, sondern durch thermisch angeregte Reorientierung der Wasserdipole verursacht ist. Dies deckt sich mit aktuellen Ergebnissen von BOISSON et al. [50] und wird unterstützt durch ANDRIC et al. [51], welche berichten, dass der Abstand von koordinierten und unkoordinierten, das heißt bezüglich dem Ion ausgerichteten und abgewandten, Wassermolekülen innerhalb der ersten Hydratationshülle zum Ion nahezu gleich ist.

Die Rate des Austauschs von Wassermolekülen der Hydratationshülle mit den umgebenden Wassermolekülen bestimmt maßgeblich die räumliche Struktur der Hydratationskomplexe. Je länger die Verweildauer der Wassermoleküle in der Hydratationshülle eines Ions ist, desto mehr ähnelt die Struktur dem in Abschnitt 2.2 eingeführten stationären Bild. Für sehr kurze Verweildauern der Wassermoleküle wird diese Struktur allerdings gestört und führt zum später eingeführten Konzept der dynamischen Hydratationszahl.

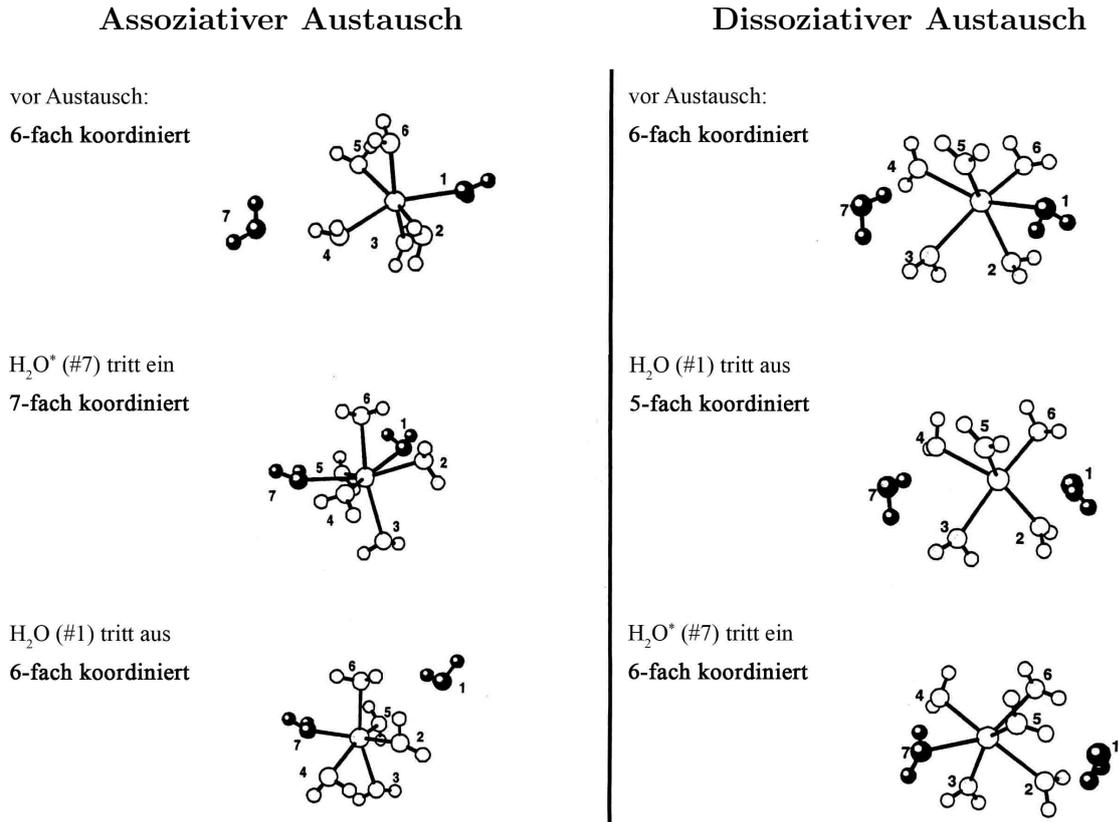


Abb. 2.4: Schematische Darstellung zweier möglicher Austauschprozesse (Abbildung angelehnt an Darstellung von [48]).

2.3.2 Mittlere Verweilzeiten in der Hydratationshülle

Die mittleren Verweilzeiten τ_{res} eines Wassermoleküls innerhalb der inneren Hydratationshülle variieren je nach Art des Ions über viele Größenordnungen. So betragen sie beispielsweise für Cs⁺ mit $2 \cdot 10^{-12}$ s [52] oder Li⁺ mit $33 \cdot 10^{-12}$ s [20] nur einige Picosekunden, wobei sie für Cr³⁺ mit $1,7 \cdot 10^6$ s [53] mehrere Wochen betragen.

Eine entscheidende Rolle für die Dynamik der Hydratationshülle spielt die Ausdehnung und Ladung des Ions. Quantifizieren lässt sich dies über das Verhältnis aus dem Betrag der Ladungszahl $|Z| = |Q|/e$, wobei Q die Ladung des Ions und e die Elementarladung bezeichnen und dem Radius des Ions R_{Ion} . Je geringer die Ausdehnung des Ion ist, desto geringer ist auch der Abstand zum Wasser-Dipol und desto stärker ist die Wechselwirkung der beiden Parteien untereinander [41, 54–59].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die in Abb. 2.5 dargestellte Abhängigkeit der Verweilzeiten vom $|Z|/R_{\text{Ion}}$ -Verhältnis für verfügbare Literaturwerte [20, 52, 60–62] zusammengestellt. Die entsprechenden Radien der Ionen wurden dafür aus [25, 63] entnommen.

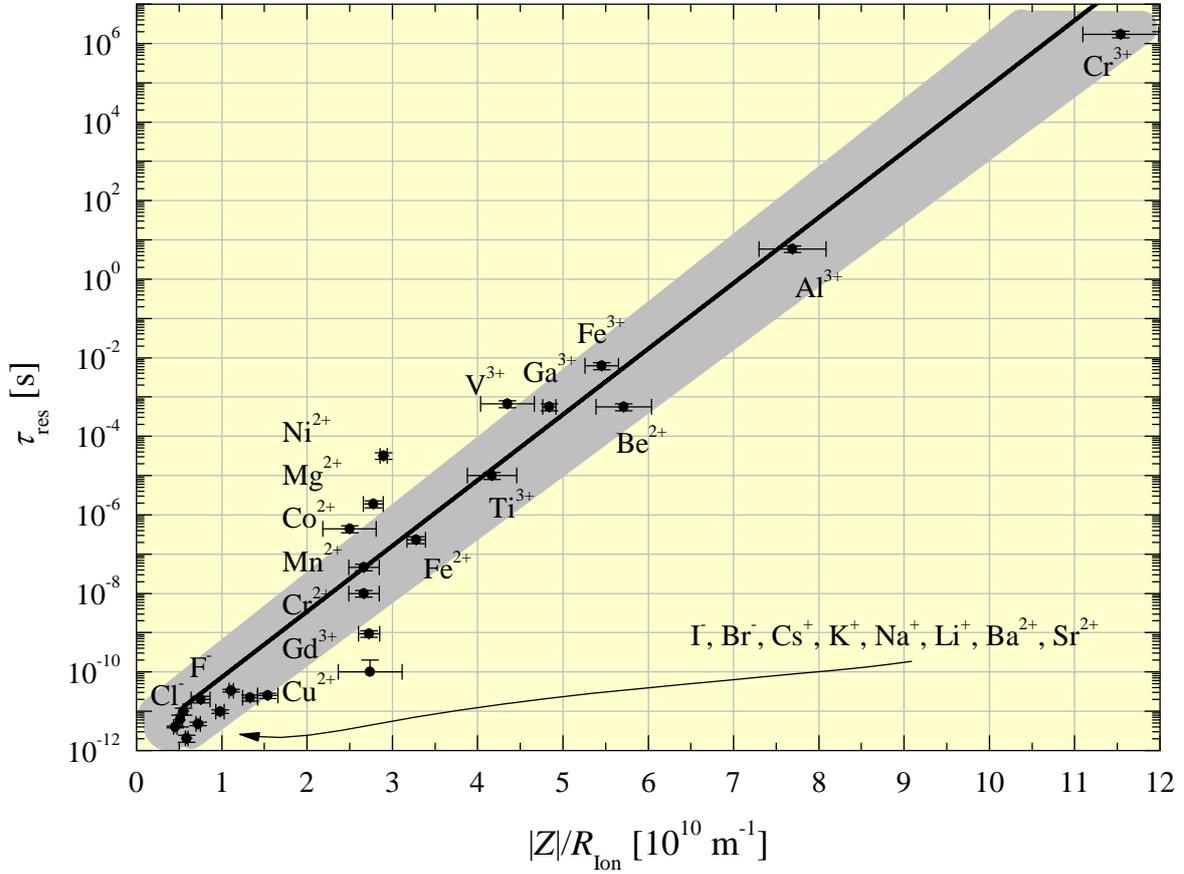


Abb. 2.5: Semilogarithmische Darstellung der mittleren Verweilzeit τ_{res} eines Wassermoleküls innerhalb der ersten Hydratationshülle (Werte entnommen aus [20, 52, 60–62]) aufgetragen über das Verhältnis aus dem Betrag der Ladungszahl $|Z|$ und dem Radius der Ionen R_{Ion} (Werte aus [25, 63]). Die schwarze Linie zeigt eine empirische Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion. Der graue Bereich gibt die Varianz des Fits von den Messwerten an.

Abbildung 2.5 zeigt, dass mit einem steigenden $|Z|/R_{\text{Ion}}$ -Verhältnis die Verweilzeit stetig zunimmt. Es wird hier empirisch angenommen, dass sich der Verlauf durch eine monoexponentielle Zunahme erfassen lässt. Eine entsprechende Anpassung ergibt $\tau_{\text{res}} = (1,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-12} \exp \{ (3,9 \pm 0,3) \cdot |Z|/R_{\text{Ion}} \}$, wobei τ_{res} die Einheit Sekunde trägt. Die Varianz der Anpassung (Quadratwurzel aus der Standardabweichung des Fits von

den Messwerten [64]) ist in Abb. 2.5 als graue Fläche dargestellt. Die experimentellen Verweilzeiten weisen im Bereich um $|Z|/R_{\text{Ion}} \approx 2,5 \dots 3,0$ jedoch eine deutliche Abweichung von der exponentiellen Tendenz auf. Bei einem nahezu konstanten $|Z|/R_{\text{Ion}}$ -Verhältnis variiert die Verweilzeit hier über mehr als fünf Größenordnungen. Diese signifikante Abweichung zeigt, dass sich die Wechselwirkung zwischen den Wasser-Dipolen und dem Ion nicht ausschließlich auf das Verhältnis aus Ladung und Radius reduzieren lässt. Sie resultiert aus einem unterschiedlichen Überlappen der elektronischen Wellenfunktionen der Ionen mit denen der Wassermoleküle [65–67]. Weiterhin sind Effekte des Vorhandenseins einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Hydratationshülle höherer Ordnung zu benennen, welche den Austausch eines Wassermoleküls der inneren Hydratationshülle beeinflussen und damit ebenfalls eine Variation der Verweilzeiten verursachen können.

2.3.3 Strukturformer und Strukturbrecher

In verdünnten, wässrigen Lösungen von monovalenten⁴ Ionen der Alkalimetalle und Halogene sind die Verweilzeiten der Wassermoleküle an einigen Ionen, zum Beispiel Cs^+ oder Cl^- , geringer als die Verweilzeiten im direkten Kontakt zu einem benachbarten Wassermolekül in reinem Wasser. Die Verweilzeiten an monovalenten Ionen, τ_{res} [52], sind in Abb. 2.6 in Abhängigkeit vom Radius der Ionen [25, 63] dargestellt.

Abbildung 2.6 zeigt, dass die Verweilzeiten mit steigendem Ionenradius sukzessive abnehmen. Alle Ionen für die das Verhältnis $\tau_{\text{res}}/\tau_{\text{res,w}} > 1$ ist, zeigen das allgemein bekannte Verhalten, dass die Wassermoleküle an das jeweilige Ion „gebunden“ werden, dort verweilen und somit eine Hydratationshülle ausformen. Diejenigen jedoch, deren Verhältnis $\tau_{\text{res}}/\tau_{\text{res,w}} < 1$ ist, halten sich in der Nachbarschaft des Ions kürzer auf als sie in der Nähe eines Wassermoleküls in reinem Wasser verweilen würden. Sie sind unter Anwesenheit des Ions somit mobiler als in reinem Wasser. Die Ursache ist das Aufbrechen des Netzwerks der Wasserstoffbrückenbindungen durch Einbringen eines Partikels in reines Wasser (Vergleich dazu Abb. 2.1 und zugehörige Diskussion in Abschnitt 2.2.1). Ist der Radius des Ions so groß, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der

⁴einfach geladenen

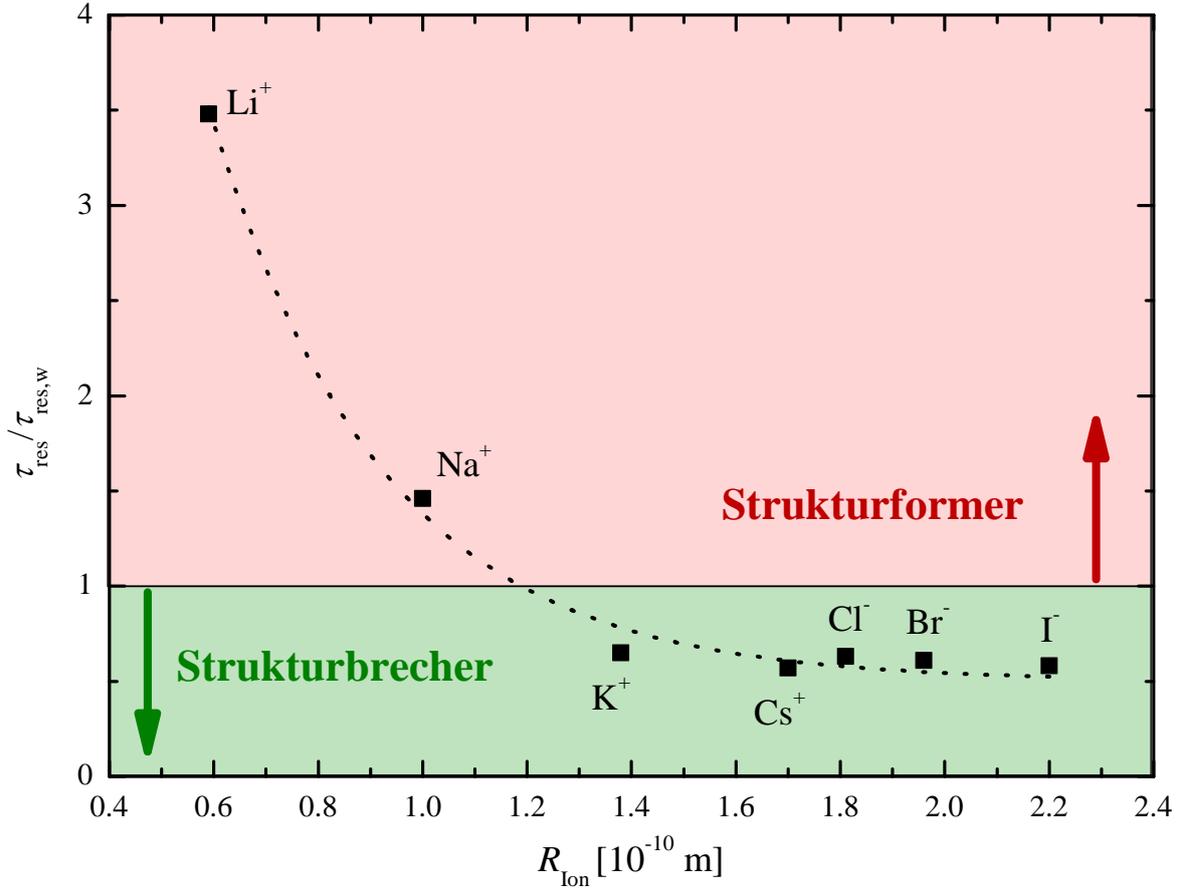


Abb. 2.6: Mittlere Verweilzeit eines Wassermoleküls an monovalenten Ionen, τ_{res} , normiert auf die Verweilzeit eines Wassermoleküls in reinem Wasser in direkter Nachbarschaft zu einem weiteren Wassermolekül, $\tau_{\text{res,w}}$ (Werte aus [52]), aufgetragen über den Radius der Ionen, R_{Ion} (Werte aus [25, 63]).

Punktladung des Ions und den jeweiligen Dipolen der hydratisierenden Wassermoleküle geringer ist als die Wechselwirkung der verbleibenden Wasserstoffbrückenbindungen zu den die innere Hydratationshülle umgebenden Wassermolekülen, so begünstigt dies einen schnelleren Austausch. Dieser Effekt wurde zu Zeiten seiner Entdeckung als „negative Hydratation“ [68, 69] bezeichnet. Mittlerweile ist der Begriff „Strukturbrecher“ (englisch: „structure-breaker“ [20, 41, 70–74]) geläufig, welcher ein entsprechendes Ion bezüglich des Einflusses auf die Mobilität bzw. Strukturbildung der Hydratationshülle charakterisiert. Neuerdings findet in der Literatur auch der Begriff „Chaototrope“ (englisch: „chaotropes“ [75–77]) im gleichen Sinne Verwendung. Analog dazu bezeichnet man Ionen mit einem Verhältnis von $\tau_{\text{res}}/\tau_{\text{res,w}} > 1$ als „Strukturformer“ (englisch: „structure-maker“ [20,

41, 70–74, 78]) bzw. „Kosmotrope“ (englisch: „kosmotropes“ [75–77]). Ob ein Ion strukturbrechende oder -formende Eigenschaften besitzt, kann sowohl vom Druck [79] als auch von der Temperatur [73] abhängig sein.

Im Falle von wässrigen Lösungen eines ausschließlich aus strukturbrechenden Ionen aufgebauten Salzes, wie beispielsweise Caesiumchlorid oder Kaliumbromid, sinkt die Viskosität der Lösung mit steigender Konzentration [80–86]. Dass dies mit einer gesteigerten Mobilität der Wassermoleküle in der Lösung einhergeht, wird in Kapitel 3 für eine wässrige Caesiumchlorid-Lösung gezeigt.

Das Auftreten des strukturbrechenden Effekts durch die Anionen der Halogene führte oft zu der Interpretation, dass diese Ionen als nicht hydratisiert angesehen wurden, da sie eine, wenn auch teilweise nur sehr schwache, negative Hydratation aufweisen (siehe beispielsweise [52, 62, 87–89]). Ein direkter experimenteller Beweis dafür ist bislang jedoch noch nicht gelungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird er im Kapitel 4 für das Chlorid-Ion jedoch dargelegt.

2.4 Mikrokinetische Beschreibung der Selbstdiffusion

2.4.1 Der Selbstdiffusionskoeffizient

Ein charakteristisches Merkmal flüssiger Systeme ist die hohe translatorische Beweglichkeit ihrer molekularen Bestandteile. Finden diese als Diffusion bezeichneten Vorgänge unter thermodynamischen Nichtgleichgewichtsbedingungen statt, so wird dies als Transportdiffusion bezeichnet. Eine Nichtgleichgewichtsbedingung kann beispielsweise ein makroskopischer Konzentrationsgradient sein. Diffusion findet jedoch auch im thermodynamischen Gleichgewicht statt und ist ein Ausdruck der thermisch angeregten BROWNSchen Molekularbewegung [90]. Diese Bewegung wird dann als Selbstdiffusion bezeichnet.

Die Wärmebewegung führt zu Stößen der Teilchen untereinander. Die daraus resultierende Impulsänderung führt zu einer zufälligen Bewegung, welche sich als ein sogenannter

stochastischer „random walk“ Prozess beschreiben lässt [91]. Im statistischen Mittel ist die Wahrscheinlichkeit der Bewegungsänderung in alle Raumrichtungen gleichverteilt, woraus resultiert, dass im Gegensatz zur Transportdiffusion kein makroskopischer Stofftransport stattfindet. Trotzdem lässt sich eine Aussage über den von einem Teilchen durch Selbstdiffusion zurückgelegten Weg treffen, in dem die Summe aus den Quadraten der Verschiebungen je Stoß betrachtet wird und dies entweder zeitlich oder über ein Teilchenensemble gemittelt wird. Die Übereinstimmung des Zeit- und Ensemblemittels wird als Ergodizität bezeichnet. Der erste entsprechende experimentelle Beweis für die Gültigkeit der Ergodizität im Falle der Selbstdiffusion wurde im Jahre 2012 mit Hilfe der in Kapitel 3 beschriebenen NMR-Diffusometrie geliefert [92].

Im Falle normaler Selbstdiffusion ist die mittlere quadratische Verschiebung $\langle \vec{r}^2 \rangle$ gemäß EINSTEIN [93] direkt proportional zur Beobachtungszeit Δ . Die Proportionalitätskonstante definiert den sogenannten Selbstdiffusionskoeffizienten D der Teilchen:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = 6D\Delta. \quad (2.1)$$

Im Falle isotroper Diffusion ist die mittlere quadratische Verschiebung in eine Raumrichtung, beispielsweise in z -Richtung, gegeben über

$$\langle z^2 \rangle = 2D\Delta. \quad (2.2)$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient ist somit ein Maß für die translatorische Mobilität der Teilchen. Seine Temperaturabhängigkeit lässt sich oft durch eine ARRHENIUS-Abhängigkeit beschreiben [94]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right). \quad (2.3)$$

Die Aktivierungsenergie E_A des Diffusionsprozesses ist dabei die Energiebarriere, welche von den diffundierenden Teilchen überwunden werden muss, um eine translatorische Bewegung, zum Beispiel im Sinne von Platzwechselfvorgängen, zu ermöglichen (siehe dazu Abb. 2.7). Sie charakterisiert den Diffusionswiderstand und kann für Untersuchungen molekularer Prozesse herangezogen werden.

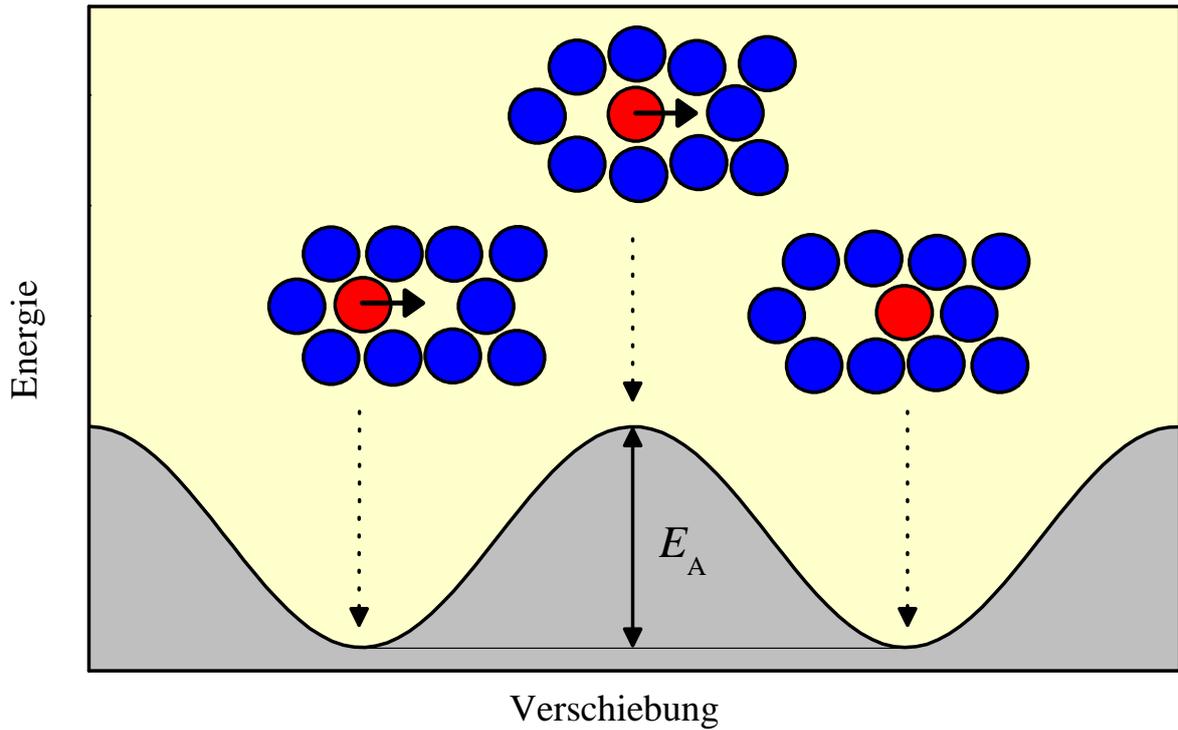


Abb. 2.7: Schematische Darstellung für die Energiebarriere der Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion bei einem Platzwechsel.

Der Selbstdiffusionskoeffizient ist weiterhin ein direktes Maß für die innere Reibung in der Flüssigkeit. Durch die EINSTEIN-Relation [93] ist der Selbstdiffusionskoeffizient D mit dem Reibungskoeffizienten ζ derart verknüpft, dass gilt

$$D = \frac{k_B T}{\zeta}, \quad (2.4)$$

wobei k_B die BOLTZMANN-Konstante und T die absolute Temperatur bezeichnen. Die Gl. (2.4) ist gültig für die Diffusion suspendierter, kugelförmiger Teilchen in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit unter thermischen Gleichgewichtsbedingungen. STOKES hat gezeigt, dass der Reibungskoeffizient für ein kugelförmiges Objekt mit dem Radius R_H , welches sich mit konstanter Geschwindigkeit durch eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit der Viskosität η bewegt, gegeben ist über [95]

$$\zeta = f \pi \eta R_H. \quad (2.5)$$

Der numerische Faktor f berücksichtigt hierbei die Art der Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Teilchen mit der umgebenden Flüssigkeit und lässt sich für zwei

2 Die Dynamik der Hydratation

Grenzfälle angeben [96, 97]: Im Falle, dass die Moleküle der umgebenden Flüssigkeit am Partikel festhaften (tangente Reibung unendlich groß) ergibt sich gemäß STOKES [95] $f = 6$. Der entgegengesetzte Extremfall entspricht einem Gleiten der Flüssigkeitsmoleküle auf dem Partikel (keine tangente Reibung) und liefert $f = 4$ [23, 98].

In [96] arbeitet EDWARD Abweichungen der Gl. (2.5) heraus, welche die Anwendbarkeit dieser auf hydrodynamische Objekte in wässriger Lösung mit einem Radius kleiner als 5 \AA betreffen [99]. So ergibt sich aus dem Vergleich verschiedener experimenteller Arbeiten die in Tab. 2.1 und Abb. 2.8 dargestellte Radienabhängigkeit des Faktors f . Der Verlauf wurde für eine Verwendung zur Datenauswertung empirisch angepasst durch

$$f = 6 \cdot (1 - \exp(-R_H + 1)) , \quad (2.6)$$

wobei R_H hierbei in \AA angegeben ist.

$R_H \text{ [\AA]}$	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	$\geq 5,0$
f	2,2	3,9	4,8	5,1	5,4	5,6	5,8	6,0

Tab. 2.1: Abhängigkeit des Faktors f (Gl. 2.5) vom hydrodynamischen Radius R_H [96].

Die Vereinigung aus der EINSTEIN-Relation, Gl. (2.4), und dem STOKESSchen Reibungskoeffizienten, Gl. (2.5),

$$D = \frac{k_B T}{f \pi \eta R_H} \quad (2.7)$$

wird als STOKES-EINSTEIN-Beziehung bezeichnet [68]. Obwohl in den Annahmen kugelförmige Objekte vorausgesetzt werden, wird ihre Anwendbarkeit auf nicht-kugelförmige Objekte in der Literatur häufig beschrieben (siehe beispielsweise [20, 100–104]). Dazu bedarf es allerdings der Einführung des sogenannten *effektiven* hydrodynamischen Radiusses nicht-kugelförmiger Partikel.

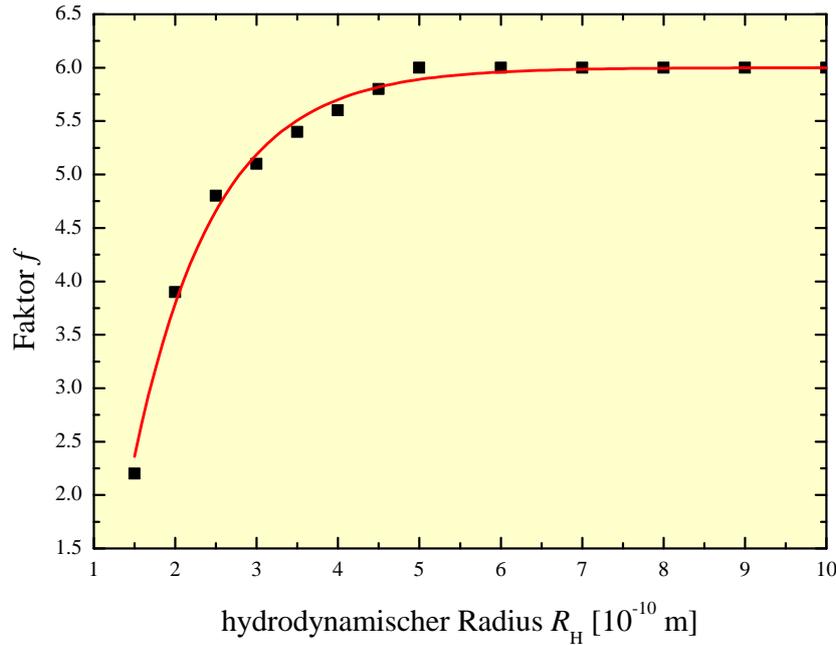


Abb. 2.8: Darstellung der Abhängigkeit des Faktors f aus Gl. 2.5 vom hydrodynamischen Radius R_H [96]. Der Verlauf wurde für eine spätere Verwendung zur Datenauswertung empirisch angepasst (Gl. (2.6), rote Linie).

2.4.2 Effektiver hydrodynamischer Radius nicht-kugelförmiger Partikel

Nachfolgend wird an zwei Beispielen, einem einzelnen Wassermolekül sowie einem Ion mit Hydratationshülle, das Konzept des effektiven hydrodynamischen Radius [105, 106] erläutert. Eine entsprechende Darstellung dazu findet sich in Abb. 2.9.

Ausgehend davon, dass ein nicht-kugelförmiges Partikel so diffundiert, wie es ein kugelförmiges Partikel gleichen Volumens auch tun würde, lässt sich der effektive hydrodynamische Radius des nicht-kugelförmigen Partikels definieren. Das hydrodynamische Volumen V_{hyd} eines Wassermoleküls mit dem Volumen $V_{\text{H}_2\text{O}}$ entspricht unter dieser Annahme der Summe aus dem Volumen eines Sauerstoffatoms plus zweimal dem Volumen eines Wasserstoffatoms: $V_{\text{hyd}} = V_{\text{H}_2\text{O}} = V_{\text{O}} + 2 \cdot V_{\text{H}}$. Für das in Abb. 2.9 dargestellte sechsfach hydratisierte Ion ergibt sich analog: $V_{\text{hyd}} = V_{\text{Ion}} + 6 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}$, wobei V_{Ion} das Volumen

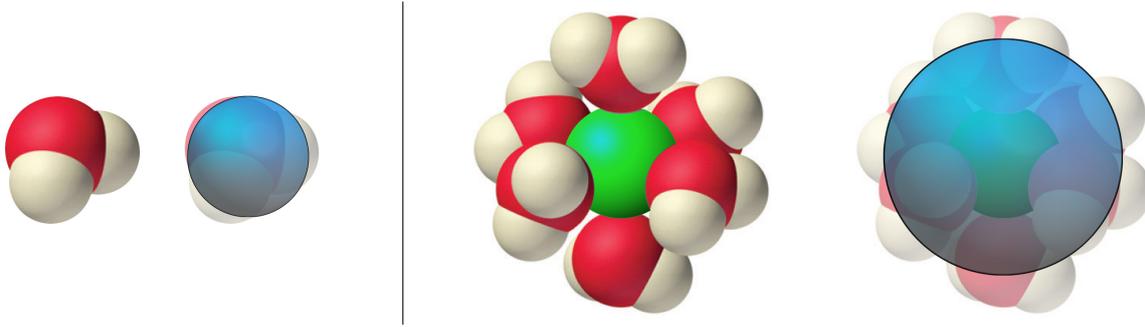


Abb. 2.9: Schematische Darstellung nicht-kugelförmiger Partikel. Links: Wassermolekül, rechts: hydratisiertes Ion (grün). Der effektive hydrodynamische Radius ist jeweils als blaue Kugel angedeutet.

des Ions bezeichnet. Allgemein lässt sich für ein h -fach hydratisiertes Ion angeben:

$$V_{\text{hyd}} = V_{\text{Ion}} + h \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (2.8)$$

Das hydrodynamische Volumen lässt sich nun in einen entsprechenden effektiven hydrodynamischen Radius $R_{\text{H,eff}}$ übersetzen:

$$R_{\text{H,eff}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{hyd}}}{4\pi}}. \quad (2.9)$$

2.4.3 Der Einfluss der Ionendiffusion auf die Hydratationshülle

In der einführenden Betrachtung zur Hydratation wurde auf eine Mobilität der Ionen nicht eingegangen. BOCKRIS und SALUJA [107] haben Messungen der Schallgeschwindigkeit an wässrigen Elektrolytlösungen durchgeführt und daraus Kompressibilitäten als ein Maß für die innere Strukturierung in den Lösungen berechnet. Anschließend haben sie ihre experimentellen Befunde bezüglich der Hydratationszahlen der Ionen interpretiert. Es zeigte sich (wie auch in andersartigen Untersuchungen weiterer Autoren, siehe beispielsweise [108]), dass die Hydratationszahlen einiger Ionen deutlich kleiner sind als die entsprechenden Koordinationszahlen der jeweiligen Ionen. Um dies zu erklären, schlagen BOCKRIS und SALUJA folgendes Modell vor: Damit ein Wassermolekül als „hydratisierend“ gilt (also zur Hydratationszahl beiträgt), muss es vorher ausreichend Zeit gehabt haben, um sich entsprechend seines Dipolvektors bezüglich dem Ion auszurichten. Dabei muss es allerdings derart orientiert sein, dass die attraktive Wechselwirkung zum

Ion stärker ist als die zu den umgebenden Wassermolekülen und somit eine „Bindung“ zum Ion entsteht. Das Ion wird in diesem Moment zunächst als ruhend betrachtet. Als „nicht-hydratisierend“ werden jene Wassermoleküle bezeichnet, welche sich zwar innerhalb der Koordinationshülle befinden beziehungsweise in sie eindringen, jedoch nicht genügend Zeit haben, um sich selbst in eine Position ausreichender attraktiver Wechselwirkung umorientieren zu können. Die nicht-hydratisierenden Wassermoleküle werden bei einer translatorischen Bewegung des Ions zurückgelassen. Die hydratisierenden Wassermoleküle werden von dem Ion mitgezogen und diffundieren zusammen mit dem Ion als kollektive hydrodynamische Einheit. Das Prinzip ist in Abb. 2.10 schematisch dargestellt.

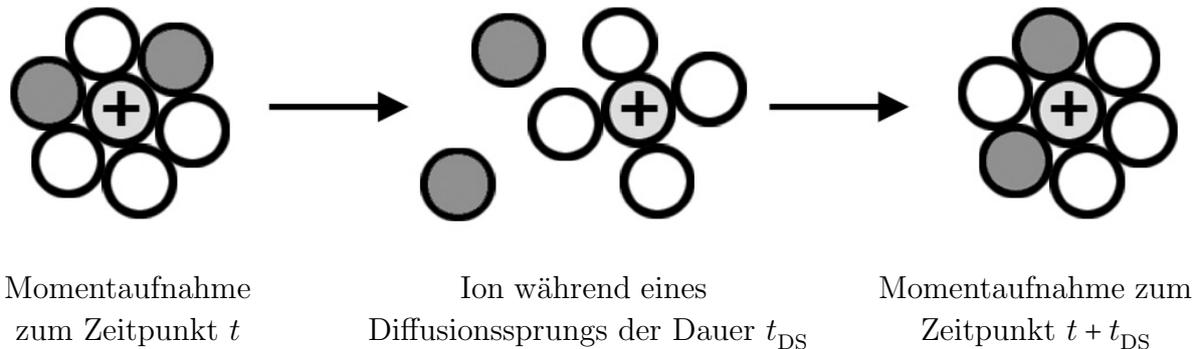


Abb. 2.10: Schematische Darstellung des von BOCKRIS und SALUJA vorgeschlagenen Konzepts. Nicht-hydratisierende Wassermoleküle (graue Kreise) werden bei einer Translation des Ions zurückgelassen, wobei die hydratisierenden Wassermoleküle (weiße Kreise) mitgenommen werden (Abbildung nach [107]).

2.4.4 Die dynamische Hydratationszahl

Das eben vorgestellte Modell von BOCKRIS und SALUJA [107] wird für die vorliegende Arbeit übernommen. Ergänzt wird es jedoch durch die Berücksichtigung der sich zusätzlich überlagernden Austauschprozesse, wie sie in Abschnitt 2.3 dargestellt wurden. Das heißt, dass Wassermoleküle, welche während der Translation des Ions an einem dissoziativen Austausch beteiligt sind (Vergleich dazu Abb. 2.4), zu den nicht-hydratisierenden Molekülen zählen.

2 Die Dynamik der Hydratation

Nach der Definition von BOCKRIS und REDDY [109] sollte die Hydratationszahl verstanden werden als die Anzahl an Wassermolekülen, welche lang genug an das Ion gebunden sind, um an der diffusiven Bewegung des Ions teilzunehmen. In [20] schlagen IMPEY et al. vor, diese Definition in adäquater Weise als *dynamische* Hydratationszahl (englisch: „dynamic hydration number“) zu bezeichnen. Sie geben weiterhin eine Möglichkeit an, um die dynamische Hydratationszahl aus der Verweilzeit der Wassermoleküle τ_{res} in der Hydratationshülle des Ions und der Verweilzeit eines Wassermoleküls in reinem Wasser in der direkten Nachbarschaft zu einem benachbarten Wassermolekül, $\tau_{\text{res,w}}$, zu bestimmen:

$$h_{\text{dyn}} = n_{\text{Ion}} \exp(-\tau_{\text{res,w}}/\tau_{\text{res}}). \quad (2.10)$$

n_{Ion} bezeichnet hierbei die Koordinationszahl des Ions. NOVIKOV et al. [110] geben für die dynamische Hydratationszahl des Lithium-Ions 3,7 an, welche sie unter Zuhilfenahme von Gl. (2.10) aus experimenteller Untersuchung einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung bei einer Konzentration von rund 0,091 g/g durch Neutronenstreuung gemessen haben. KIRIUKHIN und COLLINS [89] geben für eine Konzentration von etwa 0,004 g/g eine dynamische Hydratationszahl von 0.58 ± 0.05 an, wobei deren Messungen nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen erfolgten.

Analog zu der in Abschnitt 2.2.1 eingeführten Definition der Hydratationszahl als Anzahl an Wassermolekülen, welche durch das Ion in ihrer *räumlichen* Orientierung beeinflusst sind, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die dynamische Hydratationszahl definiert als Anzahl an Wassermolekülen, die in ihrer *translatorischen* Bewegung durch das Ion direkt beeinflusst sind. In Kapitel 4.4.1 wird ein experimenteller Zugang zur derart definierten dynamischen Hydratationszahl h_{dyn} präsentiert. Das gelingt durch die Kombination von Gl. (2.8) und Gl. (2.9) und ergibt für ein h_{dyn} -fach hydratisiertes Ion

$$h_{\text{dyn}} = \frac{R_{\text{H,eff}}^3 - R_{\text{Ion}}^3}{R_{\text{H}_2\text{O}}^3}. \quad (2.11)$$

$R_{\text{H,eff}}$ bezeichnet nun den effektiven hydrodynamischen Radius der Hydratationseinheit. Der Ionenradius R_{Ion} und der Radius eines Wassermoleküls $R_{\text{H}_2\text{O}}$ wird hierbei als konstant betrachtet und kann der Literatur entnommen werden. Gemäß Gl. (2.7) ist der

hydrodynamische Radius mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten des Ions verknüpft. Um diesen nichtinvasiv ermitteln zu können, wird in der vorliegenden Arbeit die Kernspinresonanzspektroskopie mit zusätzlichen, gepulsten Magnetfeldgradienten genutzt. Die Methode wird in Kapitel 3 näher erläutert.

2.4.5 Die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion

Im Jahre 2005 haben SEVRUGIN et al. [111] ein Modell präsentiert, welches es erlaubt, die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittelmoleküle in Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration der gelösten Spezies quantitativ zu interpretieren. Das Modell wird nachfolgend in seinen Grundzügen skizziert, diskutiert und im nachfolgenden Kapitel 4 auf wässrige Elektrolytlösungen angewandt.

Die Grundannahme besteht darin, dass sich Lösungsmittelteilchen in zwei verschiedene Gruppen unterteilen lassen: Zum einen in Teilchen, welche ausschließlich von gleichartigen Teilchen umgeben sind, die freie Phase und zum anderen in diejenigen, welche sich in der direkten Nachbarschaft sogenannter Wechselwirkungszentren (englisch: „interaction centers“), beispielsweise den Teilchen einer gelösten Substanz, befinden. Die letztgenannten Teilchen sind Teil der Solvatationshülle. Die Solvatationshülle besteht aus Teilchen, welche sich innerhalb der Koordinationshülle der Wechselwirkungszentren befinden. Während der translatorischen Bewegung findet ein ständiger Austausch der Teilchen zwischen den beiden Phasen statt. Seien λ^2 die mittlere quadratische Verschiebung und t_f die mittlere Zeitdauer zwischen zwei direkt aufeinander folgenden Aufenthalten der diffundierenden Teilchen in der Solvatationshülle und L^2 die mittlere quadratische Verschiebung eines Lösungsmittelteilchen während der Zeitdauer $t \gg t_f$, dann gilt

$$k(c,t) = \frac{t}{t_f(c)} = \frac{L^2}{\lambda^2(c)} = k(c,L^2). \quad (2.12)$$

Der Parameter k gibt hierbei die mittlere Anzahl an Besuchen der Lösungsmittelteilchen in der Solvatationshülle an und c bezeichnet die Konzentration an Wechselwirkungszentren.

2 Die Dynamik der Hydratation

Um den Einfluss der Wechselwirkungszentren auf die Diffusion der Lösungsmittelteilchen zu berücksichtigen, werden die Parameter α_l und α_t eingeführt, so dass gilt [111]:

$$L^2(c) = L_0^2 + \alpha_l k(c, L^2) \quad \text{und} \quad t(c) = t_0 + \alpha_t k(c, t). \quad (2.13)$$

L_0^2 und t_0 repräsentieren hier die entsprechenden Größen in reinem Lösungsmittel. Durch Ableiten der Gl. (2.13) bezüglich der Konzentration c und anschließender Integration bezüglich $L^2(c)$ beziehungsweise $t(c)$ ergibt sich näherungsweise [111]:

$$L^2(c) = L_0^2 \exp(\alpha_l/\lambda^2) \quad \text{und} \quad t(c) = t_0 \exp(\alpha_t/t_f). \quad (2.14)$$

Mit der Relation $D(c) \propto L^2(c)/t(c)$ (Vergleich Gl. (2.2)) ergibt sich aus Gl. (2.14)

$$D(c) = D_0 \exp(\alpha_l/\lambda^2 - \alpha_t/t_f), \quad (2.15)$$

wobei D_0 den Selbstdiffusionskoeffizienten des reinen Lösungsmittels angibt.

Um die durch Gl. (2.13) eingeführten Parameter α_l und α_t näher zu charakterisieren, geben SEVRURIN et al. ohne Herleitung an, dass

$$\alpha_l = l_1^2 - l_0^2 \quad \text{und} \quad \alpha_t = \tau_1 - \tau_0 \quad (2.16)$$

gilt, wobei l_0 und l_1 die charakteristischen Korrelationslängen und τ_0 und τ_1 die charakteristischen Korrelationszeiten des elementaren Diffusionssprungs (englisch: „elementary diffusion jump“) eines Lösungsmittelteilchens im reinen Lösungsmittel und in der Solvatationshülle des Wechselwirkungszentrums darstellen. Unter Einsetzen von Gl. (2.16) in Gl. (2.15) und Umformung ergibt sich

$$D(c) = D_0 \exp \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_1} - \frac{l_0^2}{l_1^2} \right) P(c) \right] \quad \text{mit} \quad P(c) = \frac{\tau_1}{t_f} = \frac{l_1^2}{\lambda^2}, \quad (2.17)$$

wobei $P(c)$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein Lösungsmittelteilchen in die Solvatationshülle eintritt. Diese Wahrscheinlichkeit lässt sich wiederum gemäß

$$P(c) = Z_{\text{sol}} N_w / N_s \quad (2.18)$$

ausdrücken, wobei Z_{sol} die Solvatationszahl (Anzahl an Lösungsmittelmolekülen in der Solvatationshülle eines Wechselwirkungszentrums) und N_w/N_s das Verhältnis aus der

Anzahl an Wechselwirkungszentren und Lösungsmittelmolekülen angeben. Damit ergibt sich

$$D(c) = D_0 \exp \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_1} - \frac{l_0^2}{l_1^2} \right) Z_{\text{sol}} \frac{N_w}{N_s} \right]. \quad (2.19)$$

Die so erhaltene Abhängigkeit, Gl. (2.19), ist gültig, sofern die Lösungsmittelmoleküle in zwei separaten Phasen vorliegen. Dies grenzt den Konzentrationsbereich ein, in welchem die Anwendbarkeit auf experimentelle Ergebnisse gewährleistet ist. Somit muss die Anzahl an Lösungsmittelteilchen innerhalb der Solvatationshülle stets kleiner sein, als die Gesamtanzahl an Lösungsmittelteilchen, also: $Z_{\text{sol}} N_w < N_s$. SEVRUGIN et al. schlussfolgern daraus, dass die Beschreibung ausschließlich auf verdünnte Lösungen anwendbar ist. Wie das Modell modifiziert werden muss, damit es auch für die Beschreibung des konzentrationsabhängigen Wasser-Selbstdiffusionskoeffizienten einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung bis hin zur Sättigungskonzentration erfolgreich herangezogen werden kann, ist in Kapitel 4 dokumentiert.

2.5 Zusammenfassung der Hydratationseffekte

Ionen in wässriger Lösung sind von Wassermolekülen umgeben, welche im Vergleich zu reinem Wasser eine primär durch die elektrostatische Wechselwirkung der Wasser-Dipole mit der Ladung des Ions hervorgerufene Ordnung aufweisen. Diese Ordnung wird als Hydratationshülle bezeichnet. Eine Erhöhung der Konzentration führt zu einer Überlappung der Hydratationshüllen, wobei Überlappung im Sinne von gemeinsamer Nutzung der Wassermoleküle verstanden wird.

In verdünnten Lösungen wurden bislang keine Kation-Anion-Paarungen beobachtet. Für konzentrierte Lösungen wurden diese Paarungen hingegen sowohl in experimentellen Untersuchungen beobachtet als auch durch Simulationen vorhergesagt.

Der Radius sowie die Ladung eines Ions bestimmen die Austauschprozesse und die Dynamik der Hydratationshülle maßgeblich. So führt ein kleinerer Radius und/oder eine größere Ladung zu einer stärker gebundenen Hydratationshülle (und umgekehrt).

2 Die Dynamik der Hydratation

Typische Verweilzeiten eines Wassermoleküls innerhalb der Hydratationshülle liegen für die monovalenten Ionen der Alkalimetalle und Halogene im Bereich von wenigen Picosekunden, können jedoch auch für trivalente⁵ Ionen geringer Ausdehnung mehrere Sekunden (Al^{3+}) oder gar Wochen (Cr^{3+}) betragen. Einige Ionen, insbesondere K^+ , Cs^+ sowie die Anionen der Halogene, weisen innerhalb der inneren Hydratationshülle Verweilzeiten der Wassermoleküle auf, welche geringer sind als die Verweilzeit zweier benachbarter Wassermoleküle in reinem Wasser. Dies führt zu einer erhöhten Mobilität und einer geringeren Strukturierung der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle im Vergleich zu Wassermolekülen in reinem Wasser. Diese Ionen werden als Strukturbrecher bezeichnet. Ionen die die Mobilität der Wassermoleküle verringern, werden hingegen als Strukturformer bezeichnet.

Der Selbstdiffusionskoeffizient ist ein direktes Maß für die innere Reibung in Flüssigkeiten. Er dient der Charakterisierung der Mobilität von Ionen und Wassermolekülen in wässrigen Elektrolytlösungen. Maßgeblich beeinflusst wird er durch den hydrodynamischen Radius der diffundierenden Partikel. Der Selbstdiffusionskoeffizient eines nicht-kugelförmigen Partikels, wie es die kollektive Einheit aus Ion und dessen Hydratationshülle darstellt, lässt sich mit dem Konzept des effektiven hydrodynamischen Radius beschreiben. Er enthält Informationen über die mittlere Anzahl an Wassermolekülen, welche während der diffusiven Translation des Ions mitgezogen werden. Diese Anzahl wird als dynamische Hydratationszahl bezeichnet. Wassermoleküle werden während der Diffusion des Ions zurückgelassen, wenn sie nicht stark genug an das Ion gebunden sind beziehungsweise in diesem Moment dissoziativ mit einem zum Hydratationskomplex benachbarten Wassermolekül austauschen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Selbstdiffusion der Wassermoleküle in wässrigen Elektrolytlösungen lässt durch das Modell von SEVRUGIN et al. gemäß Gl. (2.19) in Abhängigkeit von den charakteristischen Korrelationslängen und -zeiten des elementaren Diffusionssprungs beschreiben.

⁵dreifach geladene

3 NMR-Diffusometrie

3.1 Grundlagen der NMR-Diffusometrie

Die Nutzung der Kernspinresonanzspektroskopie [112, 113] (englisch: „nuclear magnetic resonance“, kurz: NMR) zur Ermittlung von Selbstdiffusionskoeffizienten wird als NMR-Diffusometrie bezeichnet [98]. Durch die Erzeugung eines zusätzlich zum homogenen Magnetfeld anliegenden Magnetfeldgradienten wird bei der NMR-Diffusometrie eine nichtinvasive¹ Messung der räumlichen Verschiebung der detektierten Kernspezies ermöglicht [16, 114]. Liegen diese Gradienten nicht während der gesamten NMR-Pulsfolge an, werden sie als gepulste Feldgradienten (englisch: „pulsed field gradients“, kurz: PFG) bezeichnet. Diese Messmethodik bietet den Vorteil, dass die Beobachtungszeit des Diffusionsprozesses wohl definiert ist und variiert werden kann.

Da während des NMR-Experiments ein ganzes Kernensemble detektiert wird, erfasst diese Technik das Ensemblemittel der mittleren quadratischen Verschiebung (Vergleich dazu Abschnitt 2.4) in Richtung des angelegten Magnetfeldgradienten, $\langle z^2 \rangle$, welche gemäß Gl. (2.2) mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten D verknüpft ist.

Die Signalintensität des bei der PFG NMR detektierten Spin-Echos [115] unter dem Einfluss eines magnetischen Feldgradienten ist dabei gegeben durch [16]

$$\Psi(b) = \exp(-bD), \quad (3.1)$$

¹Die zur Anregung der Kerne eingestrahlte Energie ist etwa vier Größenordnungen kleiner als die thermische Energie der Kerne bei Raumtemperatur. Eine derartig geringe Auslenkung aus dem thermodynamischen Gleichgewicht wird hierbei als nichtinvasiv angenommen.

3 NMR-Diffusometrie

wobei b die von der verwendeten Pulsfolge abhängige Gradientenstärke, den sogenannten b -Faktor, bezeichnet. Die Berechnung der b -Faktoren erfolgt durch zweifache Integration über den zeitlichen Verlauf der Gradientenamplitude und ist unter anderem von STALLMACH und GALVOSAS in einem Übersichtsartikel [16] für verschiedene NMR-Pulsfolgen angegeben. Eine Messung von D erfolgt in der Regel durch die sukzessive Erhöhung der Gradientenstärke. Liegt ein System vor, welches n Domänen mit dem Selbstdiffusion D_n aufweist, so gilt

$$\Psi(b) = \sum_{i=1}^n q_i \exp(-bD_i), \quad (3.2)$$

wobei q_i den jeweiligen Anteil angibt.

Ein weiterer Vorteil der NMR-Diffusometrie ist, dass die Detektion des Signals kernselektiv erfolgt. Die Frequenz mit welcher die Kerne im externen Magnetfeld B_0 präzedieren, die sogenannte LARMOR-Frequenz ω , ist gegeben über

$$\omega = \gamma B_0 \quad (3.3)$$

und ist gemäß $\Delta E = \hbar\omega$ mit der Energie des ZEEMAN-Effekts der Kernspins im Magnetfeld, ΔE , verknüpft. γ bezeichnet dabei das gyromagnetische Verhältnis, welches eine charakteristische Konstante für jede Kernspezies darstellt [116]. Damit ist es beispielsweise möglich die Diffusion von Lithium-Ionen (${}^7\text{Li}$ NMR), Chlorid-Ionen (${}^{35}\text{Cl}$ NMR) und Wassermolekülen (${}^1\text{H}$ NMR) in wässriger Lithiumchlorid-Lösung unabhängig voneinander zu untersuchen.

Die sogenannte chemische Verschiebung δ ist definiert über:

$$\delta = \frac{\omega_{\text{Probe}} - \omega_{\text{Ref}}}{\omega_{\text{Ref}}} \cdot 10^6. \quad (3.4)$$

Hierbei bezeichnen ω_{Probe} und ω_{Ref} jeweils die LARMOR-Frequenz der untersuchten Probe und einer Referenzsubstanz. δ ist in ppm (parts per million) angegeben. Die chemische Verschiebung kann zur Charakterisierung der chemischen Umgebung der Kerne genutzt werden, da die Abschirmung des externen Magnetfeldes durch die Elektronenhüllen der Atome beziehungsweise Moleküle zu einem anderen Magnetfeld am Ort des Kerns führt. Dadurch wird ω_{Probe} gemäß Gl. (3.3) charakteristisch verschoben.

Um eine Linienverbreiterung im Spektrum der chemischen Verschiebungen zu verringern, kann die sogenannte Magic-Angle-Spinning (kurz: MAS) Methode angewandt werden [117]. Dabei wird die zu untersuchende Probe um eine Achse rotiert. Die Achse ist dabei im sogenannten „magischen Winkel“ bezüglich des anliegenden Magnetfeldes gekippt. Dies führt unter anderem zu einer Mittelung der dipolaren Wechselwirkung und der Anisotropie der chemischen Verschiebung zwischen den beobachteten Kernspins und ihrer Umgebung. Daraus resultiert in der Regel eine deutliche Signalverschmälerung [118, 119].

3.2 Charakterisierung poröser Materialien mittels PFG NMR

Ein poröses Material zeichnet sich dadurch aus, dass es Hohlräume aufweist. Diese Hohlräume werden als Poren bezeichnet. Gemäß der Porendurchmesser d_p werden diese unterteilt in [120]: mikroporös ($d_p < 2$ nm), mesoporös ($2 \text{ nm} \leq d_p \leq 50$ nm) und makroporös ($d_p > 50$ nm). Allgemeiner werden alle Poren mit einem Durchmesser im Bereich von Nanometern als „nanoporös“ bezeichnet.

Die Dynamik von Fluiden unter dem Einfluss innerer Oberflächen poröser Materialien ist von fundamentaler Bedeutung [121–134]. Dabei kann zusätzlich zum schieren Vorhandensein der Festkörpermatrix (Volumenausschluss und Tortuositätseffekt) auch die Beschaffenheit der inneren Oberfläche sowie die Art und Weise der Wechselwirkung der diffundierenden Teilchen mit der Oberfläche die dynamischen Eigenschaften beeinflussen. Bei der Diffusion in einem gut vernetzten Porensystem über Längenskalen, welche deutlich größer sind als die Porengrößen, reduziert sich der durch die PFG NMR beobachtete Selbstdiffusionskoeffizient um den sogenannten Tortuositätsfaktor (auch Labyrinthfaktor) τ . Dieser charakterisiert die durch das poröse Material verursachte Abnahme des Transportwegs bei gleicher Diffusionszeit. Er lässt sich aus [135, 136]

$$\tau = \frac{D}{D_p} \quad (3.5)$$

bestimmen, wobei D und D_p jeweils den Selbstdiffusionskoeffizienten in der freien Flüssigkeit und in den Poren bezeichnen.

KIMMICH et al. [137] haben zwei mesoporöse Gläser, Vycor ($d_p = 4$ nm) und Bioran B30 ($d_p = 30$ nm), untersucht. Dabei haben sie für verschiedene nicht-elektrolytische Flüssigkeiten festgestellt, dass der Einfluss auf den Selbstdiffusionskoeffizienten, gemessen durch die PFG NMR, ausschließlich durch die geometrische Einschränkung verursacht wird und die Wechselwirkung mit der Oberfläche für die untersuchten Substanzen als vernachlässigbar erscheint. In Kapitel 5 wird hingegen gezeigt, dass für wässrige Elektrolyt-Lösungen die Wechselwirkung mit der inneren Oberfläche des porösen Materials die dynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit zusätzlich zum reinen Tortuositätseffekt beeinflusst werden.

Die meisten Untersuchungen der Diffusion in porösen Materialien widmen sich der ^1H PFG NMR an Fluiden. In modernen Anwendungen poröser Materialien, wie beispielsweise Gastrennung [121–125], Ionentauschern [126–128] und Ionenleitern [129–134], beinhalten die diffundierenden Objekte unter Umständen keine ^1H -Kerne. Um derartige Systeme mit den Methoden der NMR zu untersuchen, bedarf es der sogenannten X-Kern (englisch: „X-nuclei“) NMR. Im Vergleich mit anderen Kernen bietet das gyromagnetische Verhältnis und die Signalintensität der ^1H -Kerne allerdings die besten Messbedingungen [112, 113]. Eine Herausforderung an die X-Kern PFG NMR stellt daher die Verbesserung der Sensitivität in Diffusionsmessungen dar. Eine entsprechende Möglichkeit bietet die Entwicklung spezieller Probenköpfe und Gradientenspulen und wurde in [138] bereits publiziert. In dieser Arbeit wurden die Selbstdiffusion von Lithium- und Caesiumionen in mesoporösen Siliziumschäumen mittels der X-Kern PFG NMR gemessen und mit der Selbstdiffusion in freien Lösungen verglichen. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst dargestellt.

3.3 Beispiel 1: NMR-Untersuchungen der Selbstdiffusion von Lithium- sowie Caesium-Kationen in mesoporösem Siliziumschaum

Durch Modifikation eines Bruker X-Kern NMR-Probenkopfes mit einer Gradientenspule in Anti-HELMHOLTZ-Anordnung [138, 139] wurden PFG NMR-Untersuchungen an einem breiten Bereich an X-Kernen mit hoher Detektionsempfindlichkeit ermöglicht [138]. Um dies zu demonstrieren, wurden unter anderem ${}^7\text{Li}$ und ${}^{133}\text{Cs}$ PFG NMR-Experimente an wässrigen Lösungen von LiCl und CsCl bei einer Temperatur von $(25,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ [140] durchgeführt. Die Konzentrationen der Lösungen betragen 0,632 g/g (LiCl) und 1,599 g/g (CsCl). Zur Kalibrierung des Gradientensystems wurden ${}^2\text{H}$ PFG NMR-Messungen an deuteriertem Wasser (Deuterierungsgrad: 99,95%) durchgeführt und der von WEINGÄRTNER [141] mit $D_{\text{D}_2\text{O}} = 1,872 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ angegebene Selbstdiffusionskoeffizient als Referenzwert verwendet.

Die Diffusion der Lithium- sowie Caesium-Kationen wurde sowohl in freien Flüssigkeiten als auch eingebracht in mesoporöse Siliziumschäume (englisch: „mesocellular silica foam“, kurz: MCF [142–145]) untersucht. Gemäß Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), siehe Abb. 3.1, besteht das MCF-Material aus nahezu sphärischen Partikeln mit einem Radius von etwa 5 bis 10 μm und Poren mit einem Durchmesser von ca. 20 nm. Die Poren sind durch Öffnungen von bis zu 7 nm miteinander verbunden. Die MCF-Partikel wurden mit den Lösungen übersättigt. Dies hat zur Folge, dass neben der Flüssigkeit innerhalb der Poren auch eine Phase freier Lösung die porösen Partikel umgibt.

Eine durch die PFG NMR erhaltene Spin-Echo-Dämpfungskurve der untersuchten Lithiumchlorid-Lösung ist in Abb. 3.2 sowohl für die freie Flüssigkeit als auch für die flüssigkeitsgesättigten MCF-Partikel dargestellt. Die experimentellen Daten der freien Lösung zeigen in der semilogarithmischen Darstellung eine lineare Abnahme mit steigender Gradientenstärke. Dieser monoexponentielle Verlauf lässt sich mit Hilfe von Gl. (3.1) zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten der freien Lösung anpassen. Die Anpas-

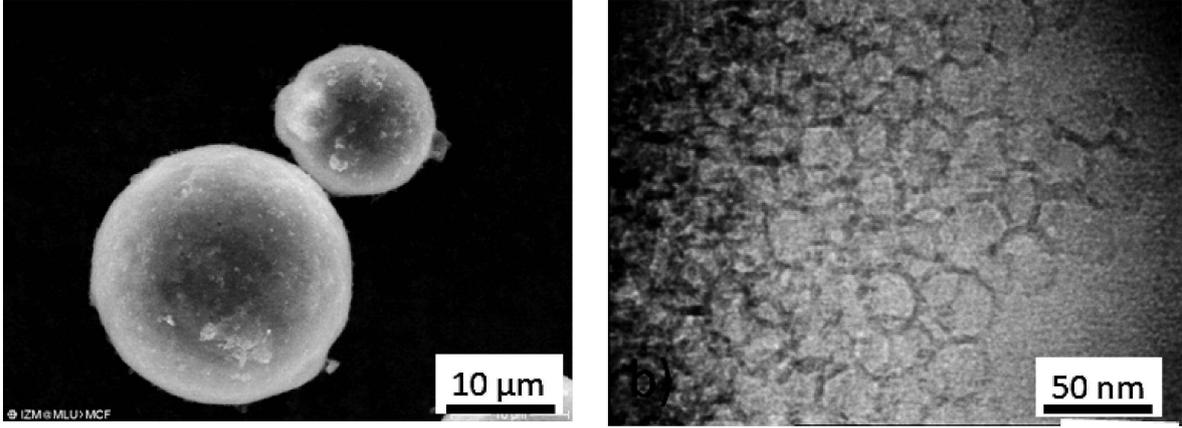


Abb. 3.1: REM- (links) und TEM-Aufnahmen (rechts) der mesoporösen Siliziumschäume (MCF). Die sphärischen MCF-Partikel haben nahezu runde Poren und weisen aufgrund der dünnen Porenwände eine sehr hohe Porosität auf (Abbildung aus [138]).

sung der Daten der flüssigkeitsgesättigten MCF-Partikel bedarf hingegen der Gl. (3.2), wobei $n = 2$ gewählt wurde. Dies berücksichtigt die Diffusion der Lithium-Ionen in der die MCF-Partikel umgebenden Flüssigkeit sowie die Diffusion innerhalb der Partikel. Während der Anpassung wurde für den Selbstdiffusionskoeffizienten der überstehenden Flüssigkeit der aus den Messungen der freien Lösungen erhaltene Selbstdiffusionskoeffizient als unveränderlicher Parameter eingesetzt. Für die Caesiumchlorid-Lösungen war die Vorgehensweise analog. Die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten sind in Tab. 3.1 dargestellt.

	D [$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$]	D_{ref} [$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$]	D_{P} [$10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$]	$\sqrt{\langle z_{\text{P}}^2 \rangle}$ [μm]	$\tau = D/D_{\text{P}}$
${}^7\text{Li}^+$	$2,23 \pm 0,20$	2,04	$0,51 \pm 0,06$	1,7	$4,4 \pm 0,6$
${}^{133}\text{Cs}^+$	$13,15 \pm 0,21$	12,91	$2,83 \pm 0,45$	4,1	$4,6 \pm 0,8$

Tab. 3.1: Selbstdiffusionskoeffizienten für die freien (D) und die durch die Poren der MCF-Partikel beeinflussten Lösungen (D_{P}). D_{ref} gibt Referenzwerte für die freien Lösungen aus [146] an. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Verschiebung, $\sqrt{\langle z_{\text{P}}^2 \rangle}$, ist gemäß Gl. (2.2) deutlich kleiner als die Partikeldurchmesser von etwa 10 bis 20 μm . Somit charakterisiert D_{P} die intrapartikuläre Selbstdiffusion. τ gibt den durch Gl. (3.5) definierten Tortuositätsfaktor der MCF-Partikel an.

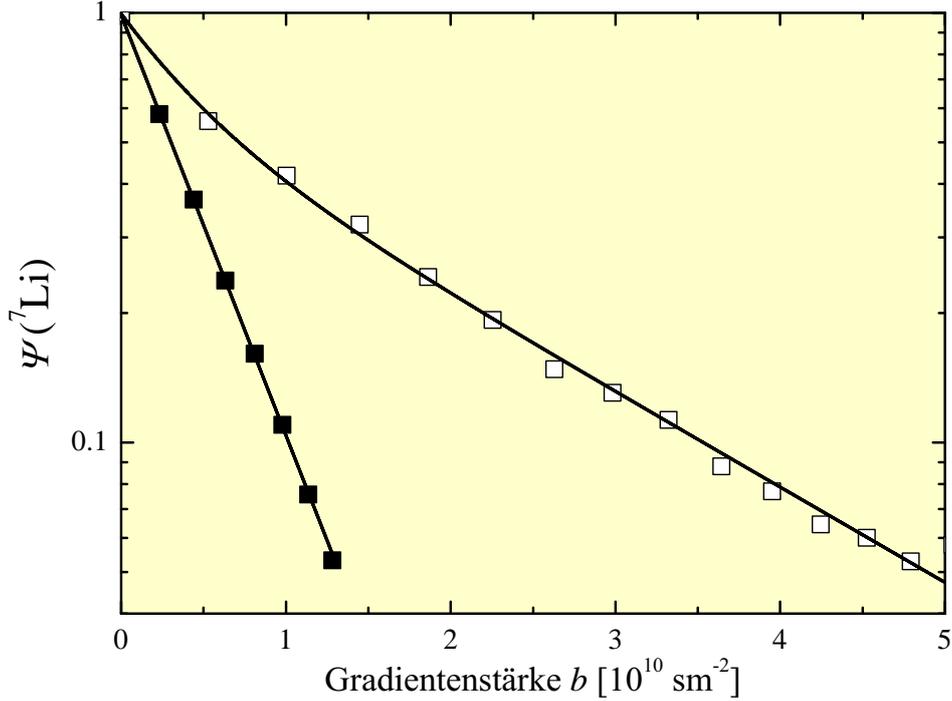


Abb. 3.2: Semilogarithmische Darstellung der ^7Li PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung der freien Lithiumchlorid-Lösung (schwarze Vierecke) und der flüssigkeitsgesättigten MCF-Partikel (weiße Vierecke). Die Linien repräsentieren eine Anpassung gemäß Gl. (3.1) für die Daten der freien Lösung und mit Gl. (3.2) mit $n = 2$ für die Lösung in den MCF-Partikeln.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der freien Lösungen stimmen, im Rahmen der Messunsicherheiten, mit den von BRAUN und WEINGÄRTNER [146] angegebenen Referenzwerten überein. Der Vergleich der jeweiligen Selbstdiffusionskoeffizienten für die freie und die durch das poröse Material beeinflusste Diffusion beinhaltet dabei Informationen über die durch den Tortuositätseffekt hervorgerufene Einschränkung des Diffusionspfads der Kationen. Die mit Gl. (3.5) für die MCF-Partikel erhaltenen Tortuositätsfaktoren finden sich ebenfalls in Tab. 3.1. Beide Kationen liefern im vorliegenden Fall, im Rahmen der Messunsicherheiten, den gleichen Tortuositätsfaktor. Die gemittelte Tortuosität der mesoporösen MCF-Partikel beträgt $4,5 \pm 0,1$.

3.4 Beispiel 2: Der strukturbrechende Effekt von Caesiumchlorid in Wasser

Wie in Abschnitt 2.3.3 bereits erwähnt, sinkt die Viskosität der Lösung mit steigender Konzentration, wenn das gelöste Salz ausschließlich aus strukturbrechenden Ionen aufgebaut ist. Als ein repräsentatives Beispiel wurde hier eine wässrige Caesiumchlorid-Lösung mittels ^1H PFG NMR-Spektroskopie untersucht. Dazu wurden Caesiumchlorid-Lösungen verschiedener Konzentrationen gravimetrisch durch das Lösen von CsCl (pro analysi, Sigma-Aldrich) in doppelt destilliertem Wasser hergestellt. Die durch das HAHNSche Spin-Echo bei einer Beobachtungszeit von $\Delta = 10$ ms erhaltenen Spin-Echo-Dämpfungskurven der Caesiumchlorid-Lösung sind in Abb. 3.3 für ausgewählte Konzentrationen dargestellt. Die Analyse erfolgte mit Gl. (3.1) und liefert die in Abb. 3.4 dargestellten Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle. Gleichzeitig sind die Viskositäten der Lösungen mit dargestellt, welche aus [85] entnommen wurden. Die im vorliegenden Fall angewandte ^1H NMR erfasst alle ^1H -Kerne und damit alle Wassermoleküle der Lösung. Die Beobachtungszeit von 10 ms der Messungen liegt um fast zehn Größenordnungen über den Verweilzeiten der Wassermoleküle in den Hydratationshüllen (Vergleich dazu Abschnitt 2.3.2). Daher stellen die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten einen Mittelwert aus den Selbstdiffusionskoeffizienten der hydratisierenden und der freien Wassermoleküle dar.

Gemäß der STOKES-EINSTEIN-Beziehung, Gl. (2.7), ist der Selbstdiffusionskoeffizient invers proportional zur Viskosität der Lösung. Dies zeigen auch die experimentellen Daten in Abb. 3.4. Mit steigender Konzentration nehmen die Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle zunächst zu, wobei die Viskosität sinkt. Die Ursache dafür ist der strukturbrechende Effekt der Caesium- und Chlorid-Ionen. Dieser Effekt beeinflusst die Hydratationshüllen der Ionen. Die freien Wassermoleküle, welche nicht Teil einer Hydratationshülle sind, sind ausschließlich von anderen Wassermolekülen umgeben und werden durch das Vorhandensein der Ionen in ihrer Dynamik kaum beeinflusst [78]. Je höher die Konzentration ist, desto mehr strukturbrechende Ionen beinhaltet die Lösung.

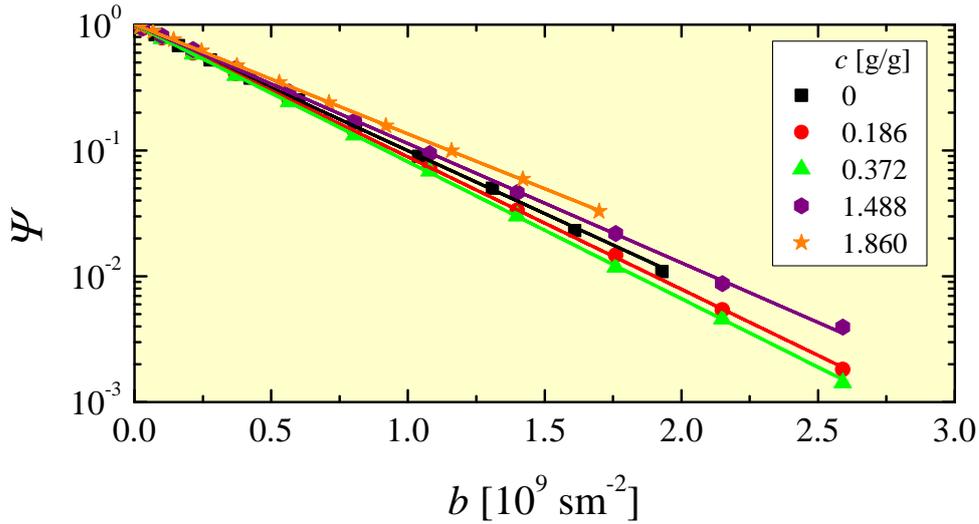


Abb. 3.3: ^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfungskurven der Caesiumchlorid-Lösungen ausgewählter Konzentrationen c . Die Linien sind Fits mit Gl. (3.1).

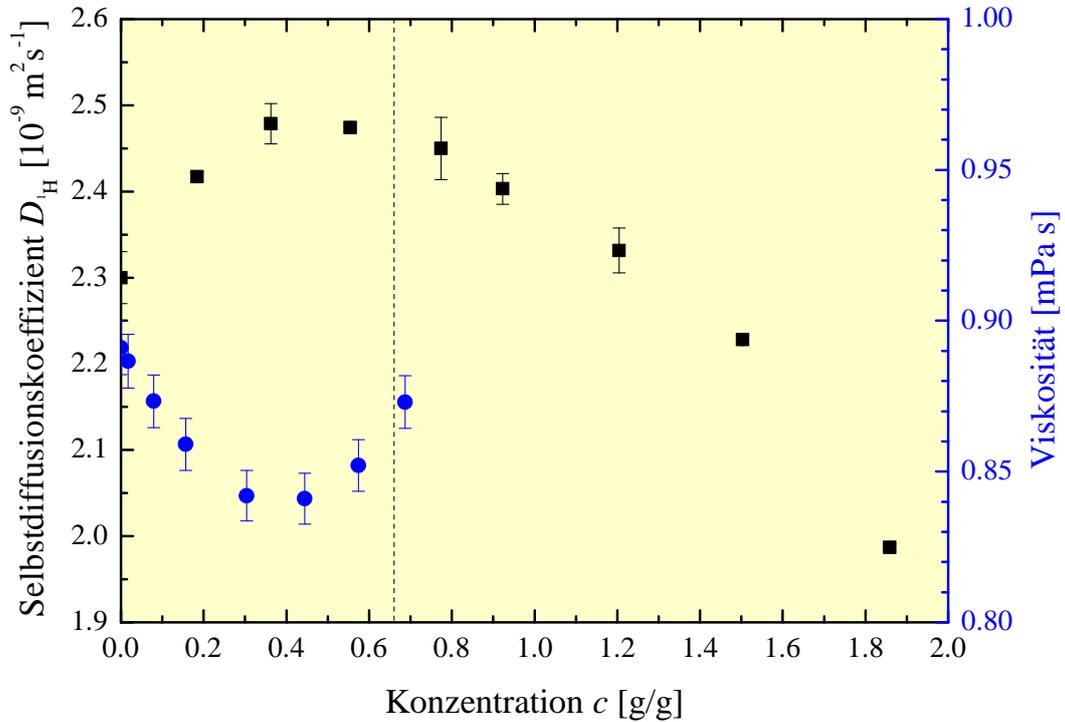


Abb. 3.4: Durch ^1H PFG NMR gemessene Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle (schwarze Quadrate) im Vergleich zur Viskosität der Caesiumchlorid-Lösung (blaue Kreise) in Abhängigkeit von der Konzentration c . Die dargestellten Viskositäten wurden aus [85] entnommen. Die gestrichelte Linie zeigt die Überlappkonzentration der Caesiumchlorid-Lösung von etwa 0,66 g/g an.

Somit werden auch mehr und mehr Wassermoleküle in ihrer Dynamik beeinflusst und die mittleren Selbstdiffusionskoeffizienten nehmen zu. Dieses Verhalten findet etwa bis zum Erreichen der Überlappkonzentration der Lösung statt (Vergleich dazu Abschnitt 2.2.2). Ausgehend von einem achtfach koordinierten Caesium-Ion [110, 147] und sechsfach koordinierten Chlorid-Ion [31, 32] berechnet sie sich zu etwa 0,66 g/g. Mit Annäherung an die Überlappkonzentration sinken die Selbstdiffusionskoeffizienten und die Viskosität der Lösung nimmt zu. Die Ursache dafür sind neben eventuellen Ionenpaarbildungen (Vergleich dazu Abschnitt 2.2.3) auch die mit zunehmender Konzentration steigenden elektrischen Feldgradienten [148]. Mit steigender Konzentration sinken die Abstände der Ionen zueinander und die Feldgradienten nehmen zu. Je größer die Feldgradienten, desto stärker wird die Selbstdiffusion der Wasserdipole in der Lösung behindert.

3.5 Zusammenfassung der NMR-Diffusometrie

Die NMR-Diffusometrie bezeichnet die Anwendung der NMR unter dem Einsatz zusätzlicher, gepulster Magnetfeldgradienten zur Ermittlung von Selbstdiffusionskoeffizienten. Diese nichtinvasive Methodik ist sensitiv für das Ensemblemittel der mittleren quadratischen Verschiebung der detektierten Kernspezies. Dabei arbeitet die NMR-Spektroskopie kernselektiv. Sie ermöglicht beispielsweise die unabhängige Untersuchung der Kat- und Anionen sowie der Lösungsmittelmoleküle in Elektrolytlösungen.

Weiterhin ist die PFG NMR zur Charakterisierung poröser Materialien geeignet. So wurde in Beispiel 1 gezeigt, dass eine Messung des sogenannten Tortuositätsfaktors möglich ist. Im Vergleich zur freien Flüssigkeit charakterisiert dieser die durch das poröse Material verursachte Abnahme der mittleren Verschiebung der diffundierenden Teilchen bei gleicher Diffusionszeit. Ferner kann durch eine mehrexponentielle Auswertung der experimentellen Daten mit Gl. (3.2) eine detaillierte Analyse von Systemen mit Domänen unterschiedlicher Selbstdiffusionskoeffizienten erfolgen. Es kann beispielsweise zwischen den Selbstdiffusionskoeffizienten einer freien und einer in Poren eingeschlossenen Flüssig-

keitsphase in mit Elektrolytlösungen übersättigten, porösen Materialien unterschieden werden.

Im Beispiel 2 wurde gezeigt, dass die durch die PFG NMR gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten zur Charakterisierung der Viskositätsverhältnisse in wässriger Elektrolytlösung genutzt werden kann. So nimmt in einer wässrigen Caesiumchloridlösung mit steigender Konzentration der Selbstdiffusionskoeffizient der Wassermoleküle zu und die Viskosität ab. Da sowohl das Caesium- als auch das Chlorid-Ion zu den Strukturbrechern zählen, wird das Wasserstoffbrückennetzwerk der Wassermoleküle aufgebrochen. Daraus resultiert eine höhere Mobilität der Wassermoleküle. Beginnen die Hydratationshüllen zu überlappen, wird dieser Effekt durch Ionenpaarungen und elektrische Feldgradienten kompensiert und die Mobilität nimmt mit steigender Konzentration ab.

4 NMR-Untersuchungen wässriger Lithiumchlorid-Lösungen

4.1 Einleitung

Zur Überprüfung und Anwendung des im Abschnitt 2.4.4 vorgestellten Konzepts der dynamischen Hydratationszahl wurden NMR-Diffusionsmessungen an wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen bei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt. Dabei wurden sowohl die Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle als auch der Lithium-Anionen und der Chlorid-Kationen gemessen. Mit dem in Abschnitt 2.4.5 vorgestellten Modell von SEVRUGIN et al. [111] lässt sich die Konzentrationsabhängigkeit der Wasser-Selbstdiffusionskoeffizienten beschreiben. Um Aussagen über die Mobilität der Wassermoleküle in der inneren Hydratationshülle treffen zu können, bedarf es gemäß Gl. (2.19) der Kenntnis über die Anzahl an Lösungsmittelmolekülen in der Hydratationshülle der Ionen und somit der Quantifizierung der Hydratationszahlen. Die Hydratationszahlen lassen sich aus den Selbstdiffusionskoeffizienten der Ionen berechnen, da der durch die PFG NMR gemessene Selbstdiffusionskoeffizient der Ionen die kollektive Diffusion der Ionen zusammen mit deren Hydratationshülle charakterisiert. Dies ermöglicht mit Gl. (2.7) die Berechnung der jeweiligen hydrodynamischen Radien, wobei diese den effektiven hydrodynamischen Radien der Hydratationskomplexe entsprechen (Vergleich dazu Abschnitt 2.4.2). Daraus können die entsprechenden dynamischen Hydratationszahlen berechnet werden. Die zugehörigen Experimente sowie deren Ergebnisse werden in diesem Kapitel dokumentiert.

4.2 Probenpräparation

Die Lithiumchlorid-Lösungen wurden gravimetrisch durch das Lösen von wasserfreiem LiCl (pro analysi, Sigma-Aldrich) in doppelt destilliertem Wasser (elektrische Leitfähigkeit $< 2 \mu\text{S}/\text{cm}$) hergestellt. Die Konzentrationen reichen dabei von 0 (reines Wasser) bis 0,833 g/g. Die höchste untersuchte Konzentration entspricht dabei etwa der Sättigungskonzentration der Lösung bei einer Temperatur von 20 °C. Dies stellt sicher, dass bei der Temperatur der durchgeführten Experimente von 25 °C keine übersättigte Lösung vorliegt. Für die NMR-Untersuchungen wurden die Lösungen in NMR-Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von 7,6 mm gegeben. Um ein Abdampfen der Lösung zu verhindern, wurden die Glasröhrchen anschließend durch Abschmelzen versiegelt. Ein Foto einer Probe findet sich in Abb. 4.1.



Abb. 4.1: Abgeschmolzenes NMR-Röhrchen.

4.3 PFG NMR-Experimente

Die Messungen wurden an den Eigenbau-NMR-Spektrometern FEGRIS NT ($B_0 = 2,93 \text{ T}$) und FT (9,40 T) der Arbeitsgruppe Grenzflächenphysik durchgeführt [16, 149]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Detektion von ^7Li und ^{35}Cl NMR das FEGRIS FT genutzt, wobei die ^7Li - und ^{35}Cl -Resonanzfrequenz bei etwa 155,5 MHz beziehungsweise 39,2 MHz liegen. Das FEGRIS NT wurde für ^1H -Untersuchungen verwendet (^1H -Resonanzfrequenz von 125 MHz). Beide Spektrometer sind mit ähnlichen Gradientenspulen ausgerüstet,

welche an der Probenposition einen gepulsten magnetischen Feldgradienten von bis zu 37 Tm^{-1} erzeugen können.

Der generelle Ablauf einer Messung lässt sich folgendermaßen beschreiben: Die Probe wurde im Bereich höchster Magnetfeldhomogenität im Magneten des Spektrometers platziert. Die Bestimmung der korrekten Pulslängen für eine Auslenkung der makroskopischen Magnetisierung um 90° und 180° [150] erfolgte mit dem Free-Induction-Decay (kurz: FID) [151]. Die longitudinale Relaxationszeit (T_1) wurde mit der Inversion-Recovery-Pulssequenz [152], die transversale Relaxationszeit (T_2) mit der CARR-PURCELL-MEIBOOM-GILL-Pulssequenz (kurz: CPMG) [153] bestimmt. Für die Selbstdiffusionsmessungen wurden die HAHNSche [115] sowie die stimulierte Spin-Echo-Pulssequenz [154] mit gepulsten Magnetfeldgradienten verwendet. Die gepulsten Feldgradienten sind annähernd rechteckig geformt und der entsprechende b -Faktor der PFG NMR-Sequenzen ist gegeben über [16]:

$$b = \gamma^2 \delta^2 G^2 (\Delta - \delta/3). \quad (4.1)$$

Dabei bezeichnen γ das gyromagnetische Verhältnis des detektierten Kerns, δ die Gradientenbreite und G die Gradientenamplitude der gepulsten Feldgradienten. Die Beobachtungszeit Δ gibt die Dauer der Observation des Diffusionsvorgangs an.

Wenn nicht anders angegeben, erfolgten die Untersuchungen bei einer Temperatur von $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ [140] und einer Beobachtungszeit von $\Delta = 10 \text{ ms}$ bei der ^1H und ^7Li PFG NMR sowie $\Delta = 2 \dots 10 \text{ ms}$ bei der ^{35}Cl PFG NMR. Die Amplitude G und Breite $\delta = 300 \dots 1600 \mu\text{s}$ der Gradienten wurde wenn möglich derart gewählt, dass das Spin-Echo um mindestens eine Größenordnung gedämpft wurde. Im Falle der ^{35}Cl PFG NMR-Untersuchungen war dies aufgrund niedriger Signal-Rausch-Verhältnisse und/oder sehr kurzen Relaxationszeiten des NMR-Signals bei hohen Konzentrationen nicht immer möglich (siehe nächster Abschnitt).

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Selbstdiffusionskoeffizienten

Die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten erfolgte durch Aufzeichnung des von der Gradientenamplitude G abhängigen Spin-Echos, generiert durch die HAHNSche Spin-Echo-Pulssequenz (Vergleich dazu Gl. (3.1) und Gl. (4.1)). In Abb. 4.2 ist eine derartige Spin-Echo-Dämpfung für ^1H PFG NMR an reinem Wasser dargestellt, welche exemplarisch für alle Untersuchungen ist.

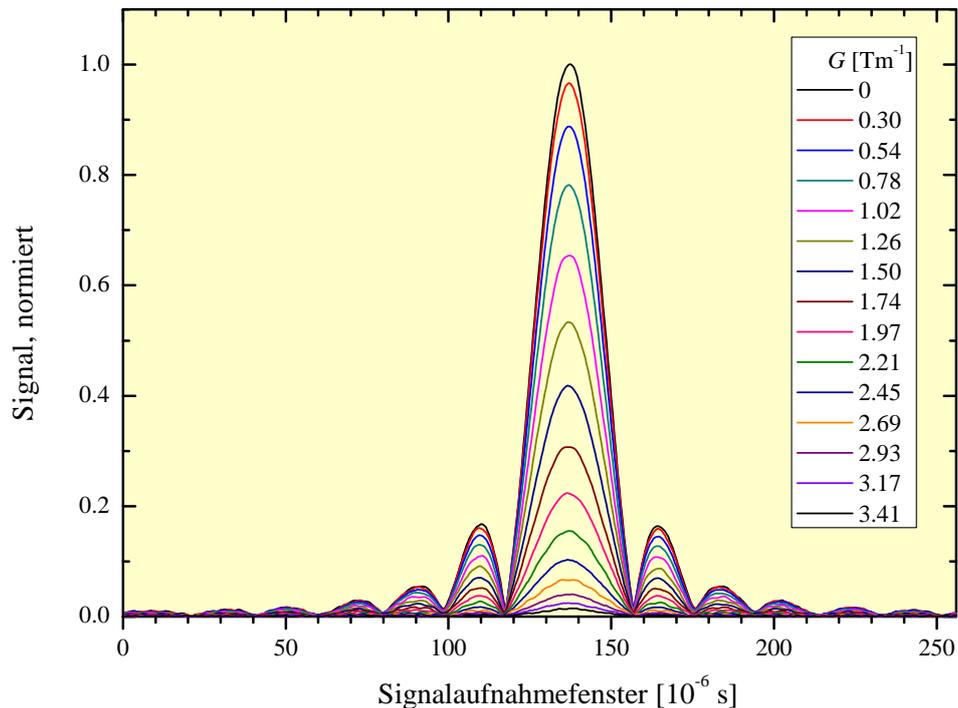


Abb. 4.2: Darstellung der ^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für reines Wasser in Abhängigkeit von der Gradientenamplitude G . Die Signalaufzeichnung erfolgte in Gegenwart eines kleinen konstanten Hintergrundgradienten, der die Echostabilität durch einen möglichen Fehlableich der gepulsten Gradienten gewährleistet [16].

Durch das Auftragen der Maxima des jeweiligen Spin-Echos über die Gradientenstärke b wird eine sogenannte Spin-Echo-Dämpfungskurve erhalten. Dies ist für reines Wasser sowie für Lithiumchlorid-Lösungen in verschiedenen, ausgewählten Konzentrationen in Abb. 4.3 für die Untersuchung durch ^1H , ^7Li und ^{35}Cl PFG NMR dargestellt.

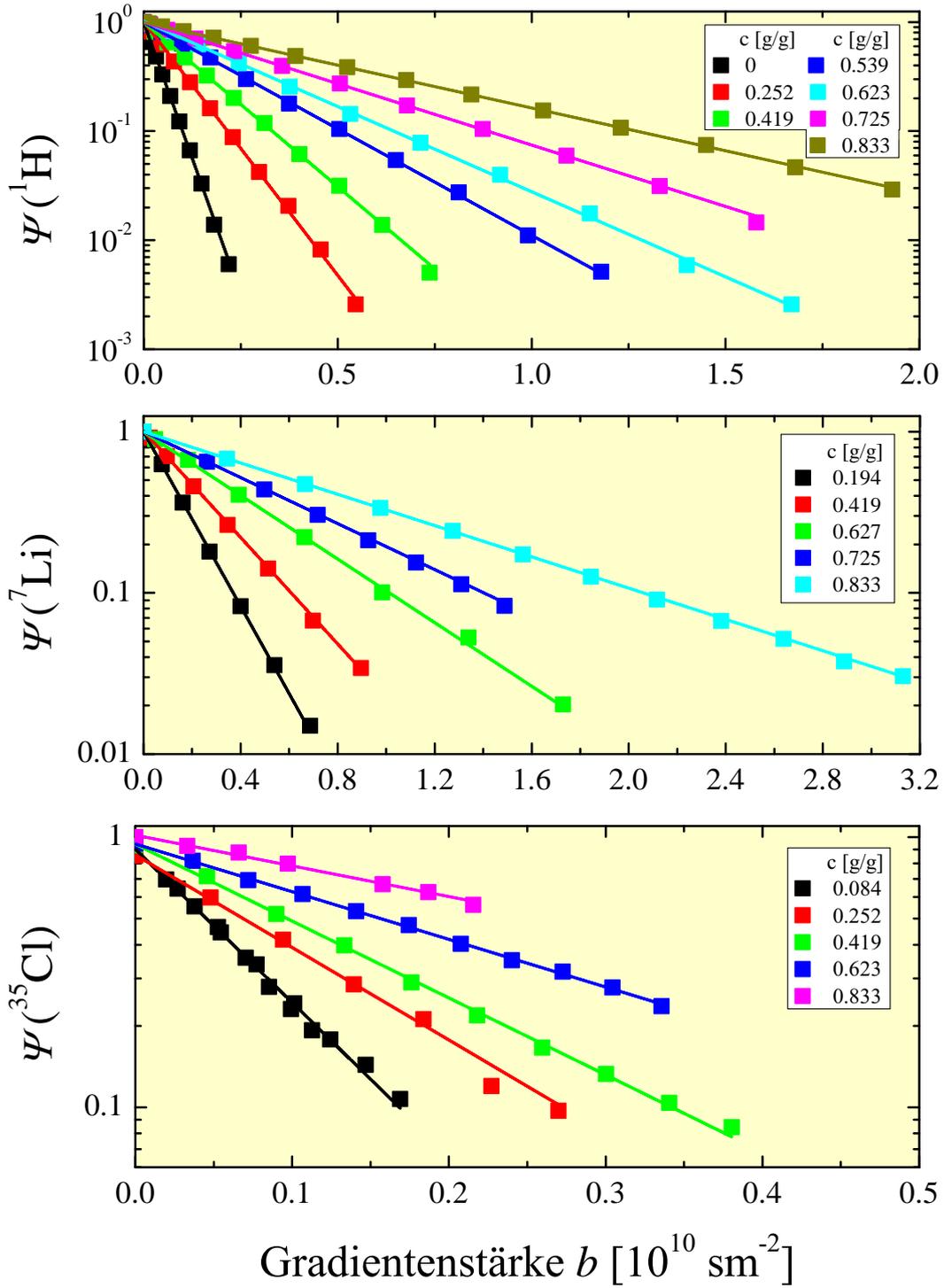


Abb. 4.3: Semilogarithmische Darstellung der ^1H (oben), ^7Li (mittig) und ^{35}Cl PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung (unten) in Abhängigkeit von ausgewählten Konzentrationen c der Lithiumchlorid-Lösungen. Die Linien repräsentieren die Anpassung durch Gl. (3.1).

Die experimentellen Daten wurden mit Gl. (3.1) angepasst und liefern die in Abb. 4.4 und im Anhang 7.1 in Tab. 7.1 dargestellten Selbstdiffusionskoeffizienten der ^1H (D_{H}), ^7Li (D_{Li}) und ^{35}Cl PFG NMR (D_{Cl}).

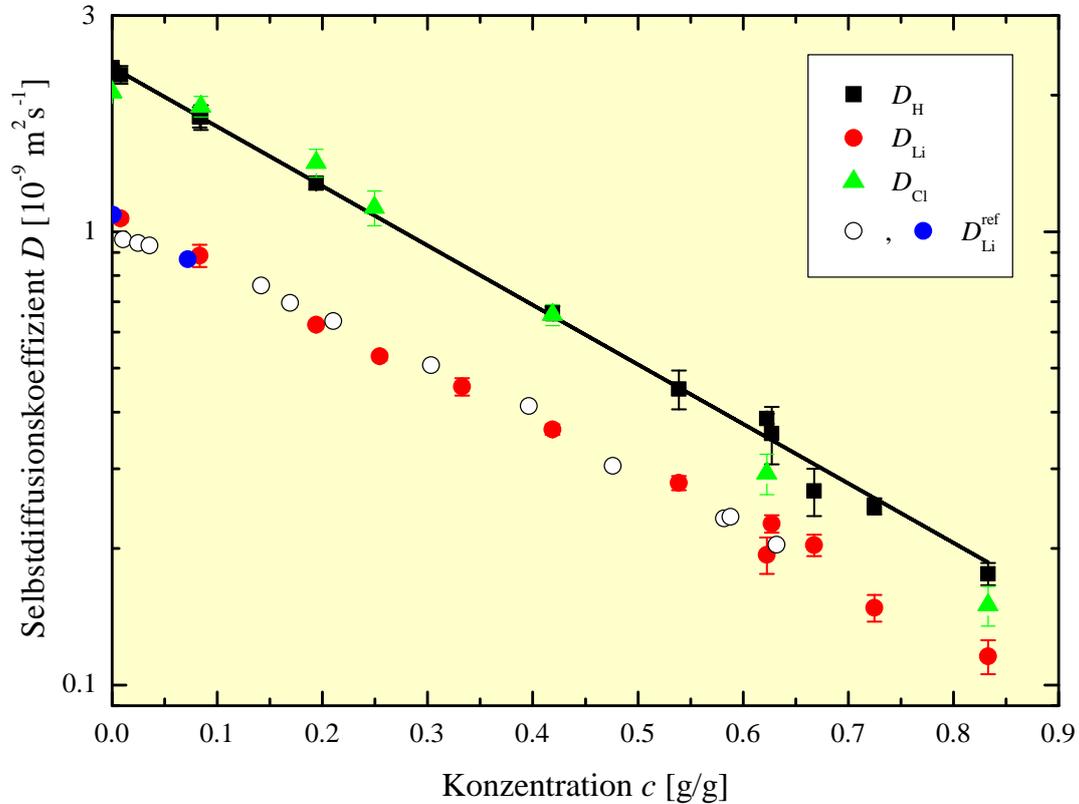


Abb. 4.4: Semilogarithmische Darstellung der Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen mit der ^1H (D_{H}), ^7Li (D_{Li}) und ^{35}Cl PFG NMR (D_{Cl}) in Abhängigkeit von der Konzentration c . Zum Vergleich sind Selbstdiffusionskoeffizienten dargestellt, welche in der Literatur [146, 155] für die Li^+ -Selbstdiffusion publiziert wurden (weiße und blaue Kreise). Die schwarze Linie ist eine Anpassung mit Gl. (4.2).

Der mit der ^1H PFG NMR-Spektroskopie gemessene Selbstdiffusionskoeffizient repräsentiert den effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle. Dieser ist der Mittelwert aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten der freien und der hydratisierenden Phase. Zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Wasserdiffusion wird das in Abschnitt 2.4.5 beschriebene Modell von SEVRUGIN et al. [111] herangezogen, wobei die gelösten Ionen hierbei die Wechselwirkungszentren für die Wassermoleküle darstellen. Auf Grundlage der in Abschnitt 2.4.4 getroffenen, die dynamische Hydrata-

tionszahl betreffenden Überlegungen, umfasst die freie Phase alle Wassermoleküle, die sich während der Translation nicht in Bindung zu einem Ion befinden. Dazu zählen alle Wassermoleküle außerhalb der inneren Hydratationshülle. Das Modell von SEVRUGIN et al. wird allerdings dahingehend modifiziert, dass zu der freien Phase nun auch diejenigen Wassermoleküle zählen, welche sich während der Translation des Ions in einer Austausch-situation befinden (Vergleich dazu Abschnitt 2.3). Dies ist möglich, da auch bei Konzentrationen nahe der Sättigung ein Austausch von Wassermolekülen stattfindet [156]. Die Anwendbarkeitsbedingung für SEVRUGINS Modell, dass die Wassermoleküle in einer freien Phase und einer an das Wechselwirkungszentrum gebundenen Phase unterteilt vorliegen müssen, ist somit auch bei hohen Konzentrationen erfüllt.

Um dies auf die vorliegenden experimentellen Ergebnisse anzuwenden, wird die Gl. (2.19) in eine Abhängigkeit von der Konzentration c (in der Einheit g/g) und der dynamischen Hydratationszahl h_{dyn} (anstatt von $Z_{\text{sol}}N_w/N_s$) überführt:

$$D_{\text{H}} = D_{\text{H},0} \exp \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_1} - \frac{l_0^2}{l_1^2} \right) h_{\text{dyn}} \frac{M_w}{M_s} c \right]. \quad (4.2)$$

Dabei ist $M_w = 18,01532$ g/mol und $M_s = 42,3944$ g/mol jeweils die molare Masse von Wasser und des gelösten Salzes. Zur Anpassung von Gl. (4.2) an die experimentellen Daten wurde der Selbstdiffusionskoeffizient des reinen Wassers gemäß [157] mit $D_{\text{H},0} = 2,299 \cdot 10^{-9}$ m²s⁻¹ eingesetzt und der Parameter $K \equiv h_{\text{dyn}} (\tau_0/\tau_1 - l_0^2/l_1^2)$ als freier Fitparameter gewählt. Die beste Anpassung wurde mit $K = -7,1 \pm 0,1$ erreicht und ist in Abb. 4.4 als Linie eingezeichnet.

Auch ohne genaue Kenntnis der dynamischen Hydratationszahl lassen sich hieraus bereits erste qualitative Aussagen ableiten. h_{dyn} ist per Definition stets positiv. Sei $h_{\text{dyn}} \neq 0$, dann folgt aus $K < 0$, dass gilt:

$$\frac{l_1^2}{\tau_1} < \frac{l_0^2}{\tau_0}. \quad (4.3)$$

Übersetzt man nun das Verhältnis aus der charakteristischen mittleren quadratischen Korrelationslänge l_i^2 und -zeit τ_i des elementaren Diffusionssprungs unter Berücksichtigung der EINSTEINSchen Beziehung, Gl. (2.2), in einen die Mobilität der jeweiligen

Phase charakterisierenden Selbstdiffusionskoeffizienten D_0 beziehungsweise D_1 , so folgt

$$D_1 < D_0. \quad (4.4)$$

Dies bedeutet, dass ein Wassermolekül innerhalb der dynamischen Hydratationshülle im Vergleich zur Diffusion in der freien Phase eine geringere Mobilität aufweist. Ein Wassermolekül, welches Bestandteil der Hydratationshülle ist, diffundiert mit dem jeweiligen Ion als eine hydrodynamische Einheit. Die Einheit weist im Vergleich zu den Wassermolekülen innerhalb der freien Phase einen größeren hydrodynamischen Radius auf (Vergleich Abschnitt 2.4.2). Daraus resultiert gemäß Gl. (2.7) der geringere Selbstdiffusionskoeffizient der Wassermoleküle in der Hydratationshülle.

Zur selben Erkenntnis führt ein Vergleich von D_H und D_{Li} (Abb. 4.4): Der durch die 7Li PFG NMR bestimmte Selbstdiffusionskoeffizient D_{Li} ist streng genommen nicht der Selbstdiffusionskoeffizient des Lithium-Ions, sondern der $Li^+(H_2O)_{h_{dyn}}$ -Einheit. Er beinhaltet somit jederzeit Informationen über die dynamische Hydratationshülle. Da D_{Li} für alle Konzentrationen etwa um einen Faktor 2 kleiner ist als D_H (Abb. 4.4), folgt hieraus ebenfalls, dass der Selbstdiffusionskoeffizient der an das Ion gebundenen Wassermoleküle stets kleiner ist, als derjenige in der freien Phase.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Chlorid-Ionen stimmen im Rahmen der Messunsicherheiten nahezu mit denen der Wassermoleküle überein. Da ein Chlorid-Ion ohne Hydratationshülle mit $1,81 \text{ \AA}$ [25] einen vergleichbaren Radius wie der hydrodynamische Radius der Wassermoleküle mit $1,85 \text{ \AA}^1$ aufweist, lässt sich aus den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten bereits vermuten, dass die Diffusion des Chlorid-Ions ohne die Mitnahme der Hydratationshülle erfolgt. Nähere Informationen dazu liefern die dynamischen Hydratationszahlen, die im nächsten Abschnitt analysiert werden.

4.4.2 Dynamische Hydratationszahlen

Aus den durch die 7Li und ^{35}Cl PFG NMR bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten

¹Berechnet aus Gl. (2.6) und Gl. (2.7) mit $f = 3,45$, $\eta = 0,891 \text{ mPas}$ und $D_0 = 2,299 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [157].

lassen sich gemäß der Gl. (2.7) die hydrodynamischen Radien bestimmen. Da die Ionen als Hydratationskomplexe zusammen mit den Wassermolekülen der Hydratationshülle diffundieren, entsprechen diese den effektiven hydrodynamischen Radien der $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{h_{\text{dyn}}}$ - und $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{h_{\text{dyn}}}$ -Einheiten. Sie beinhalten daher Informationen über die dynamischen Hydratationszahlen der jeweiligen Ionen.

Abbildung 4.5 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der hydrodynamischen Radien der Lithium-Ionen. Die jeweiligen Werte sind weiterhin in Anhang 7.2 in Tab. 7.2 mit den verwendeten Werten für den Faktor f zur Berechnung der STOKESSchen Reibungskonstante ζ tabelliert (Vergleich dazu Gl. (2.6) und Gl. (2.7) in Abschnitt 2.4.1). Die zur Berechnung der hydrodynamischen Radien benötigten Viskositäten der Lösungen sind in Tab. 4.1 angegebenen. Sie wurden mit einem Viskosimeter des Typs AMVn der Anton Paar GmbH am Institut für Tieftemperaturphysik der Karls-Universität Prag gemessen. Für nicht aufgeführte Konzentrationen wurden die Viskositäten anhand der gemessenen Werte interpoliert.

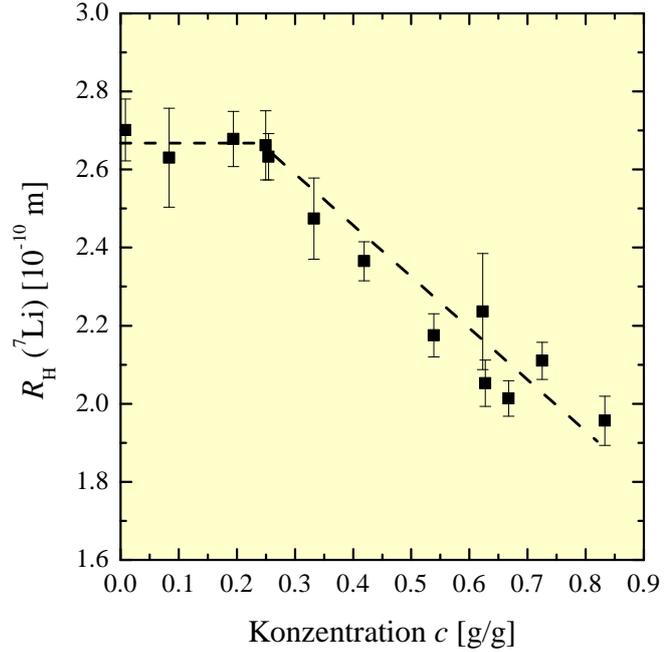


Abb. 4.5: Hydrodynamischer Radius der Lithium-Ionen.

c [g/g]	η [mPa s]	c [g/g]	η [mPa s]
0,008	$0,927 \pm 0,004$	0,419	$3,343 \pm 0,012$
0,084	$1,179 \pm 0,002$	0,623	$7,070 \pm 0,003$
0,250	$2,013 \pm 0,012$	0,833	$16,007 \pm 0,033$

Tab. 4.1: Viskositäten η der Lithiumchlorid-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration c .

Der hydrodynamische Radius der hydratisierten Lithium-Ionen liegt bis zur in Abschnitt 2.2.2 eingeführten Überlappkonzentration von etwa 0,24 g/g zunächst konstant bei etwa 2,7 Å. Entsprechende Literaturwerte für verdünnte Lösungen werden angegeben mit 2,6 Å [158] beziehungsweise 2,8 Å [34]. Bei höheren Konzentrationen nimmt er allerdings stetig ab. Die Ursache dieser Abnahme lässt sich anhand der entsprechenden dynamischen Hydratationszahlen erläutern, welche sich aus den hydrodynamischen Radien gemäß Gl. (2.11) berechnen lassen. Dafür werden bei der entsprechenden Berechnung folgende Radien zugrunde gelegt: $R_{\text{Li}^+} = 0,59 \text{ Å}$ [25] und $R_{\text{H}_2\text{O}} = 1,65 \text{ Å}$ [159–163]. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt.

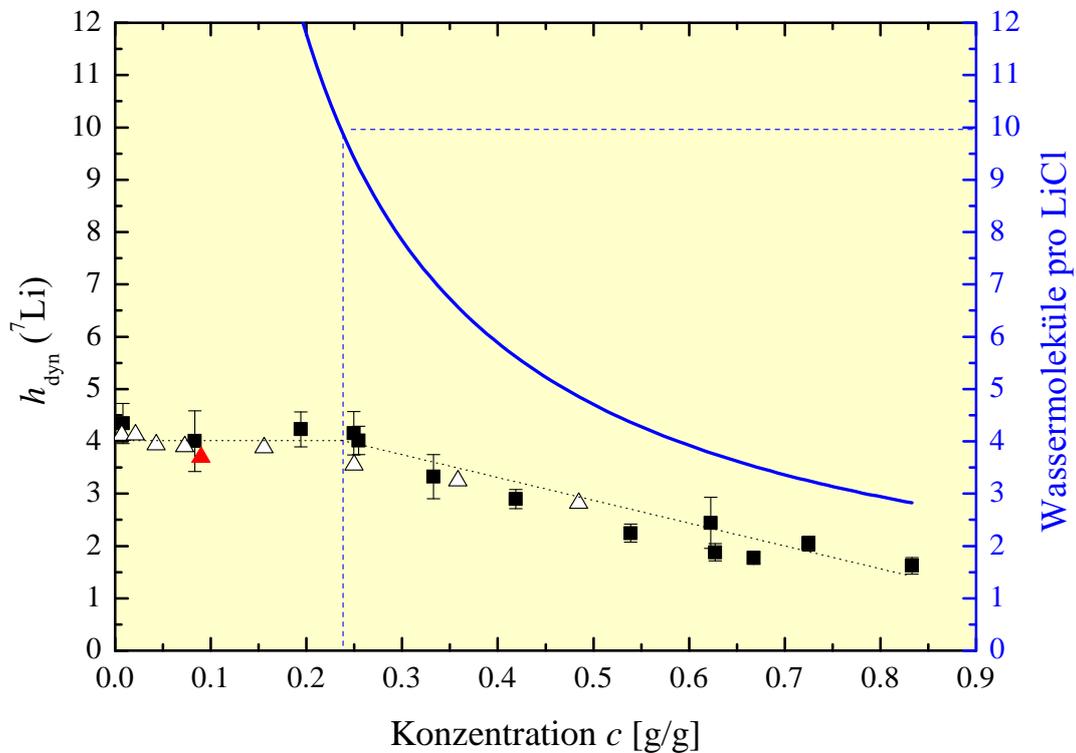


Abb. 4.6: Dynamische Hydratationszahlen h_{dyn} der Lithium-Ionen (schwarze Vierecke). Die blaue Linie repräsentiert die aus der Konzentration berechnete Anzahl an Wassermolekülen pro LiCl. Die weißen Dreiecke geben Ergebnisse molekular-dynamischer Simulationen von [155] für die Koordinationszahl an. Das rote Dreieck ist der in [110] für die dynamische Hydratationszahl angegebene Wert.

Bis hin zur Überlappkonzentration liegen die dynamischen Hydratationszahlen bei etwa 4. In diesem Konzentrationsbereich entsprechen die dynamischen Hydratations-

zahlen somit der Koordinationszahl der Lithium-Ionen, welche ebenfalls mit 4 angegeben wird [28–30]. Dies bedeutet, dass die Diffusion des Ions somit die translatorische Bewegung aller Wassermoleküle der inneren Hydratationshülle bestimmt. Für höhere Konzentrationen hingegen zeigen die dynamischen Hydratationszahlen eine stetige Abnahme (siehe Abb. 4.6). Um die inneren Hydratationshüllen der Lithium- und Chlorid-Ionen vollständig zu besetzen, bedarf es 10 Wassermoleküle pro LiCl (Vergleich dazu Abschnitt 2.2.2). In diesem Konzentrationsbereich liegt die Anzahl an Wassermolekülen pro LiCl immer *unter* 10 (siehe blaue Linien in Abb. 4.6). Die gemeinsame Nutzung der Wassermoleküle beider Ionen für deren jeweilige Hydratationshülle führt daher zu einer Abnahme der dynamischen Hydratationszahl. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass Chlorid-Ionen in die Hydratationshülle der Lithium-Ionen eindringen (Ionenpaarbildung, Vergleich dazu Abschnitt 2.2.3). Die mittlere Verweilzeit der Chlorid-Ionen in der inneren Hydratationshülle der Lithium-Ionen ist jedoch deutlich kürzer als die der Wassermoleküle. Bei einer Konzentration von etwa 0,6 g/g verweilen die Chlorid-Ionen etwa 5 ps, wobei die Wassermoleküle zwischen 30 ps und 100 ps verweilen [41]. Der von den Chlorid-Ionen eingenommene Platz in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen verringert die mögliche Anzahl an Wassermolekülen. Da die Chlorid-Ionen nur sehr kurz in der inneren Hydratationshülle verweilen, werden sie bei der Translation der Lithium-Ionen zurückgelassen und tragen nicht zur dynamischen Hydratationszahl der Lithium-Ionen bei. Die unvollständig gefüllten Hydratationshüllen sowie Effekte der Ionenpaarung erklären somit die in den Experimenten beobachtete, stetige Abnahme der dynamischen Hydratationszahl der Lithium-Ionen bei Konzentrationen, welche oberhalb der Überlappkonzentration liegen.

Die durch EGOROV et al. [155] mit molekulardynamischen Simulationen bestimmten „Koordinationszahlen“, ebenfalls dargestellt in Abb. 4.6, geben die Anzahl an Sauerstoffatomen an, welche sich in der direkten Nachbarschaft zum Lithium-Ion befinden. Dass heißt, sie sind auch als Anzahl an Wassermolekülen zu verstehen, die ausreichend zum Lithium-Ion orientiert sind. Damit können die Ergebnisse von EGOROV et al. [155] auch als die in Abschnitt 2.4.4 definierte dynamische Hydratationszahl verstanden werden.

Abbildung 4.6 zeigt die Übereinstimmung der von EGOROV et al. theoretisch ermittelten Werte mit den hier gemessenen, experimentellen Ergebnissen. Auch der von NOVIKOV et al. [110] durch Neutronenstreuung bei einer Konzentration von rund 0,091 g/g gemessene Wert von $h_{\text{dyn}} = 3,7$ stimmt im Rahmen der Messunsicherheiten mit den hier durch die PFG NMR ermittelten Werten überein (siehe Abb. 4.6).

Die Auswertung der durch die ^{35}Cl PFG NMR gemessenen Daten erfolgte analog zur eben beschriebenen Vorgehensweise, wobei für den Radius der Chlorid-Ionen $R_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$ angenommen wird [25]. Obwohl der Selbstdiffusionskoeffizient der Chlorid-Ionen mit steigender Konzentration sinkt (siehe Abb. 4.4), bleiben der berechnete hydrodynamische Radius und die dynamische Hydratationszahl (Abb. 4.7) über den gesamten Konzentrationsbereich mit $R_{\text{H}} = (1,8 \pm 0,1) \text{ \AA}$ und $h_{\text{dyn}} = 0,00 \pm 0,02$ konstant.

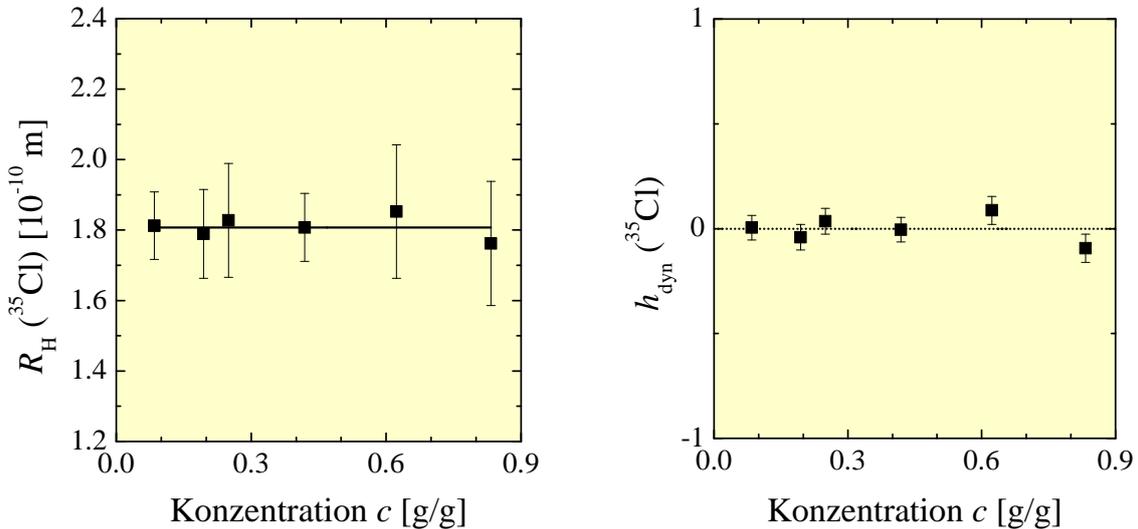


Abb. 4.7: Hydrodynamischer Radius R_{H} und dynamische Hydratationszahl h_{dyn} der Chlorid-Ionen.

Diese Beobachtungen lassen sich offensichtlich nur damit erklären, dass die Selbstdiffusion der Chlorid-Ionen in der Lösung ohne die Mitnahme von Wassermolekülen erfolgt. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, wurde dies schon mehrfach vorhergesagt [52, 62, 87, 89]. Die hier präsentierten Ergebnisse stellen den ersten direkten experimentellen Beweis dafür dar, dass das Chlorid-Ion in wässriger Lithiumchlorid-Lösung tatsächlich über den gesamten Konzentrationsbereich ohne seine Hydratationshülle diffundiert.

Die eben geführte Diskussion wird gestützt durch die von HARSANYI et al. kommunizierten Ergebnisse [164, 165]. Sie haben mittels der Kombination von Neutronen- und RÖNTGEN-Streuexperimenten mit inverser Monte Carlo Modellierung an wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen festgestellt, dass mit steigender Konzentration die Koordinationshülle der Lithium-Ionen mehr und mehr gestört wird, wobei die der Chlorid-Ionen über den gesamten Konzentrationsbereich unbeeinflusst erscheint.

Die Differenz aus den dynamischen Hydratationszahlen und der für die Hydratation zur Verfügung stehenden Wassermoleküle (siehe Abb. 4.6) zeigt, dass für alle Konzentrationen freie Wassermoleküle in der Lösung vorhanden sind. Dies sind jene Wassermoleküle, welche während der Translation der Ionen an einem Austausch partizipieren und zurückgelassen werden. Dies belegt die im Abschnitt 4.4.1 getroffene Annahme, dass in einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung für alle Konzentrationen zwei Phasen, eine freie sowie eine gebundene, vorliegen und die Anwendbarkeitsbedingung für das Modell von SEVRUGIN et al. (Vergleich Abschnitt 2.4.5) erfüllt ist.

4.4.3 Charakteristische Korrelationslänge der Wasser-Diffusion in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen

Nachfolgend wird gezeigt, dass sich aus dem in Abschnitt 4.4.1 erhaltenen K -Wert zusammen mit den im vorangegangenen Abschnitt berechneten dynamischen Hydratationszahlen quantitative Aussagen zur charakteristischen Korrelationslänge des elementaren Diffusionssprungs der Wassermoleküle in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen (Vergleich Abschnitt 2.4.5) gewinnen lassen. Da die Chlorid-Ionen ohne ihre Hydratationshülle diffundieren (Vergleich dazu Abschnitt 4.4.2), charakterisiert der K -Wert ausschließlich den Einfluss der Lithium-Ionen auf die hydratisierenden Wassermoleküle.

Zunächst wird die linke Seite von Gl. (2.13) zusammen mit Gl. (2.16) und Gl. (2.1) umgeformt zu

$$\underbrace{\frac{6t}{k}}_{>0} \underbrace{(D - D_0)}_{<0} = \underbrace{l_1^2 - l_0^2}_{<0}. \quad (4.5)$$

Hierbei bezeichnen k die Anzahl an „Besuchen“ der Hydratationshülle während der Zeit t , D und D_0 jeweils den Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle in der Lithiumchlorid-Lösung (siehe Abschnitt 4.4.1) und in reinem Wasser. l_0 und l_1 sind jeweils die charakteristischen Korrelationslängen des elementaren Diffusionssprungs eines Wassermoleküls in reinem Wasser und in der Hydratationshülle des Ions. Da der Faktor $6t/k$ in Gl. (4.5) stets positiv ist und die Differenz aus D und $D_0 = 2,299 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [157] negativ ist ($D(c \neq 0)$ ist stets kleiner D_0 , siehe Abb. 4.4), folgt, dass $l_1^2 - l_0^2 < 0$. Es gilt daher

$$\frac{l_0^2}{l_1^2} > 1. \quad (4.6)$$

Analog ergibt sich für die charakteristischen Korrelationszeiten des elementaren Diffusionsprungs im reinen Wasser τ_0 und in der Hydratationshülle τ_1 :

$$\frac{\tau_0}{\tau_1} < 1. \quad (4.7)$$

Mit dieser Vorbetrachtung kann der in Abschnitt 4.4.1 bestimmte Wert von

$$h_{\text{dyn}} (\tau_0/\tau_1 - l_0^2/l_1^2) = -7,1 \pm 0,1 \quad (4.8)$$

dazu genutzt werden, die charakteristische Korrelationslänge l_1^2 der Wasser-Diffusion in der Hydratationshülle abzuschätzen.

Gleichung (4.8) lässt sich mit Gl. (4.7) umformen zu

$$l_0^2/l_1^2 = \tau_0/\tau_1 - \frac{-7,1 \pm 0,1}{h_{\text{dyn}}} < 1 - \frac{-7,1 \pm 0,1}{h_{\text{dyn}}} \quad (4.9)$$

und es folgt

$$l_1^2 > l_0^2 \cdot \left(1 - \frac{-7,1 \pm 0,1}{h_{\text{dyn}}}\right)^{-1}. \quad (4.10)$$

Die charakteristische Korrelationslänge l_0 in reinem Wasser lässt sich mit Hilfe von Gl. (2.1) gemäß

$$l_0^2 = 6D_0\tau_0 \quad (4.11)$$

berechnen. Mit der Korrelationszeit des reinen Wassers von $\tau_0 \approx 3$ ps [14, 15] ergibt sich l_0 daraus zu $2,04 \text{ \AA}$.

Mit den in Abschnitt 4.4.2 angegebenen Werten für die dynamischen Hydratationszahlen h_{dyn} ergibt sich damit die in Abb. 4.8 dargestellte Abschätzung für l_1 in Abhängigkeit von der Konzentration c der Lösung. Dabei geben die mit Gl. (4.10) berechneten Werte die untere Grenze von l_1 an. Die obere Grenze stellt im vorliegenden Fall gemäß Gl. (4.6) die Korrelationslänge l_0 des reinen Wassers dar. Der so abgeschätzte Wertebereich für l_1 ist in Abb. 4.8 als blaue Fläche dargestellt.

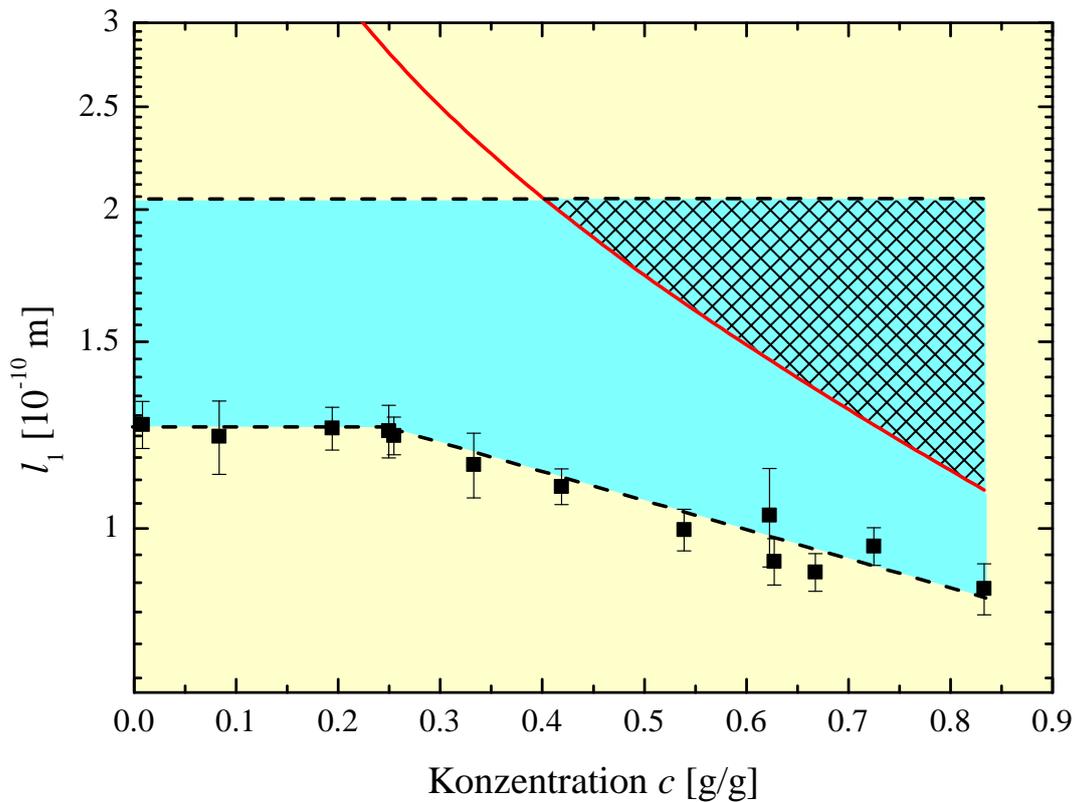


Abb. 4.8: Durch Gl. (4.10) abgeschätzte untere Grenze der charakteristischen Korrelationslänge des elementaren Diffusionssprungs der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle der Lithium-Ionen (schwarze Vierecke). Die obere Grenze stellt im vorliegenden Fall die entsprechende Korrelationslänge in reinem Wasser von $l_0 = 2.04 \text{ \AA}$ dar. Die blaue Fläche symbolisiert den daraus resultierenden Wertebereich für l_1 . Die rote Linie gibt den durch Gl. (4.12) berechneten mittleren Abstand l der Ionen in einer 1:1-Elektrolytlösung an. Die schraffierte Fläche sind Werte, welche oberhalb von l liegen und daher für den Wertebereich von l_1 ausgeschlossen werden (siehe Diskussion im Text).

Dieser Wertebereich lässt sich mit der Kenntnis des Abstands der Ionen weiter eingrenzen. Der mittlere Ionenabstand l lässt sich berechnen über [107, 166, 167]

$$l = A \left(\frac{\varrho_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{LiCl}}} c \right)^{-1/3} . \quad (4.12)$$

Hierbei bezeichnen $\varrho_{\text{H}_2\text{O}}$ die Dichte von Wasser und M_{LiCl} die molare Masse von Lithiumchlorid. Die Konstante A beträgt $9,40 \text{ \AA}$ für Elektrolytlösungen mit einem Anion-Kation-Verhältnis von 1:1. Die Konzentrationsabhängigkeit von l ist in Abb. 4.8 als rote Linie dargestellt.

Bei einer mittleren Verschiebung der Wassermoleküle, welche größer dem mittleren Abstand der Ionen ist, ist es sehr wahrscheinlich, dass ein Wassermolekül in die Hydratationshülle eines benachbarten Ions eintritt. Das führt zur Aufnahme dieses Wassermoleküls in die Hydratationshülle und einer damit verbundenen Umorientierung bezüglich der energetisch günstigsten Lage des Wassermoleküls (Vergleich dazu Abschnitt 2.2). Ausgehend davon, dass diese Umorientierung mit einem gleichzeitigen Verlust der Korrelation bezüglich der vorherigen räumlichen Positionierung und Orientierung des Wassermoleküls verbunden ist [12], liefert l eine zusätzliche Information für die obere Grenze des Wertebereichs von l_1 . In Abb. 4.8 sind daher Werte größer l vom l_1 -Wertebereich ausgeschlossen. Dies ist durch Schraffierung der blauen Fläche gekennzeichnet. Die ungeschraffierte Fläche repräsentiert somit den resultierenden Wertebereich für die charakteristische Korrelationslänge l_1 des elementaren Diffusionssprungs der Wassermoleküle in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen. Es lässt sich schlussfolgern, dass die Wassermoleküle in der Hydratationshülle bereits nach einer kleineren Verschiebung ihr „Gedächtnis“ verloren haben als in reinem Wasser. Dies ist Ausdruck der wechselseitigen Konkurrenz der Ionen um die Wassermoleküle, welche eine stetige Änderung der räumlichen Orientierung der Wassermoleküle hervorruft. Dies ist verbunden mit einem bereits bei geringeren Verschiebungen als in reinem Wasser eintretenden Verlust der Korrelation zur ihrer vorherigen, räumlichen Positionierung. Der Effekt ist umso stärker, je höher die Konzentration der Lösung ist, da damit der Abstand der Ionen zueinander sinkt.

4.5 Zusammenfassung

Die PFG NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um die Konzentrationsabhängigkeit der individuellen Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle, der Lithium-Ionen sowie der Chlorid-Ionen in wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen zu untersuchen. Die untersuchten Konzentrationen reichen von reinem Wasser bis hin zur Sättigungskonzentration der Lösung und überschreiten damit deutlich die in Abschnitt 2.2.2 definierte Überlappkonzentration.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Wasser-Selbstdiffusionskoeffizienten ist durch eine Modifikation des von SEVRUGIN et al. [111] aufgestellten Modells über den gesamten Konzentrationsbereich beschreibbar. Der aus einer entsprechenden Anpassung des Modells an die experimentellen Daten erhaltene K -Faktor beinhaltet Informationen zur Dynamik der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle der Ionen. Für die untersuchten Lithiumchlorid-Lösungen folgt daraus, dass die Mobilität der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle im Vergleich zu reinem Wasser verringert ist. Zum gleichen Ergebnis führt der Vergleich mit den durch die ^7Li PFG NMR erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen. Diese sind über den gesamten Konzentrationsbereich um etwa einen Faktor 2 geringer als die Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle. Da der Lithium-Selbstdiffusionskoeffizient die Diffusion des Ions samt seiner Hydratationshülle misst, folgt daraus ebenfalls, dass die Wassermoleküle der Hydratationshülle langsamer in der Lösung diffundieren als die freien Wassermoleküle. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Chlorid-Ionen hingegen stimmen im Rahmen der Messunsicherheiten mit denen der Wassermoleküle überein.

Die aus den Selbstdiffusionskoeffizienten berechneten effektiven hydrodynamischen Radien der Hydratationskomplexe $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_{h_{\text{dyn}}}$ - und $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_{h_{\text{dyn}}}$, ermöglichen die Bestimmung der jeweiligen dynamischen Hydratationszahlen. Für die Lithium-Ionen stimmen diese für Konzentrationen kleiner der Überlappkonzentration mit der in der Literatur angegebenen Koordinationszahl von 4 überein. Das bedeutet, dass in diesem Konzentrationsbereich die vollständige innere Hydratationshülle der Lithium-Ionen bei der translatorischen Diffusion mitgezogen wird und damit alle hydratisierenden Wassermo-

leküle in ihrer translatorischen Bewegung beeinflusst werden. Bei höheren Konzentrationen nimmt die dynamische Hydratationszahl allerdings stetig ab. Ursache dafür sind Effekte der mit steigender Konzentration zunehmenden Überlappung von Hydratationshüllen und das Auftreten von Ionenpaarungen.

Die dynamischen Hydratationszahlen der Chlorid-Ionen sind über den gesamten Konzentrationsbereich mit $0,00 \pm 0,02$ gemessen worden. Während der Diffusion des Chlorid-Ions durch die Lösung lässt es seine Hydratationshülle somit vollständig zurück. Damit ist es erstmals gelungen, einen direkten experimentellen Beweis für die oft vorhergesagte Annahme zu liefern, dass das Chlorid-Ion in wässriger Lithiumchlorid-Lösung ohne eine Hydratationshülle diffundiert.

Aus dem bestimmten K -Wert können durch die Kenntnis der dynamischen Hydratationszahlen quantitative Aussagen zur charakteristischen Korrelationslänge der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle der Lithium-Ionen getroffen werden. Die Korrelationslängen liegen unterhalb derer in reinem Wasser, das heißt die Korrelation ist bereits bei geringeren Verschiebungen innerhalb der Lösung aufgehoben. Beim Eintritt eines Wassermoleküls in die Hydratationshülle eines Ions reorientiert sich dieses in eine energetisch günstigere Position. Damit verbunden ist der Verlust der Korrelation zur vorherigen räumlichen Orientierung und Positionierung. Da der Ionenabstand mit steigender Konzentration abnimmt, ist der Effekt auch umso stärker, je höher die Konzentration der Lösung ist.

5 Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik in der Hydratationshülle

Befindet sich eine Lösung in den Poren eines porösen Materials, so beeinflusst das Vorhandensein der Festkörpermatrix die dynamischen Eigenschaften der eingeschlossenen Lösung (Vergleich dazu Abschnitt 3.2). Der gemäß Gl. (3.5) definierte Tortuositätsfaktor charakterisiert dabei die durch Volumenausschluss hervorgerufene Verringerung der mittleren Verschiebung der diffundierenden Teilchen im Vergleich zur freien Flüssigkeit bei gleicher Diffusionszeit. In diesem Kapitel wird nachfolgend gezeigt, dass auch die Wechselwirkung mit der inneren Oberfläche des porösen Materials zusätzlich zur Änderung der Dynamik der diffundierenden Teilchen beiträgt. Dies wird an zwei verschiedenen porösen Materialien untersucht.

Bei dem ersten Material handelt es sich um ein nanoporöses Glas, welches sowohl Meso- als auch Makroporen aufweist. Die dabei räumlich separierten Bereiche unterschiedlicher Porendurchmesser sind vollständig mit den in Kapitel 4 untersuchten, wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen beladen. Das ermöglicht den direkten Vergleich mit den freien Lösungen und lässt somit Rückschlüsse auf den Einfluss des porösen Glases auf die Diffusionseigenschaften der Lösungen in den Poren zu. Durch weitere Modifizierung des bereits in Abschnitt 4.4.1 beschriebenen Modells von SEVRUGIN et al. können auch die durch das poröse Glas eingeschlossenen Lösungen bezüglich der Mobilität der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle der Ionen untersucht werden. Damit ergeben sich Aussagen über den Einfluss des porösen Materials auf die Hydratationshüllen der im porösen Material eingeschlossenen Ionen.

Das zweite untersuchte Material sind mikroporöse Zeolith-Kristalle, welche eine elektrisch negativ geladene Festkörpermatrix aufweisen. In den hier untersuchten, hydratisierten Kristallen sind die in den Poren diffundierenden Teilchen die hydratisierenden Wassermoleküle sowie die zum Ausgleich der elektrisch negativ geladenen Gerüststruktur vorhandenen Lithium-Kationen. Das System beinhaltet somit keine diffundierenden Anionen. Die Zeolith-Kristalle wurden gezielt derart synthetisiert, dass möglichst große Kristalle resultieren. Erst dies ermöglicht die Messung der Selbstdiffusion auf intrakristallinen Längenskalen. Damit ist es mit dieser Arbeit erstmalig gelungen, die Untersuchung der Kationendiffusion an mikroporösen Zeolithkristallen durchzuführen.

5.1 Lithiumchlorid-Lösungen in nanoporösen Gläsern

5.1.1 Synthese und Probenpräparation

Nanoporöse Glasmonolithe, die in ihrem Inneren zwei räumlich getrennte Porensysteme aufweisen, wurden von Kooperationspartnern des Instituts für Technische Chemie (Arbeitsgruppe Prof. Enke, Universität Leipzig) hergestellt. Als Ausgangsmaterial für die Synthese der nanoporösen Gläser diente Natriumborosilikatglas der folgenden Zusammensetzung: 70 Gew.-% SiO_2 , 23 Gew.-% B_2O_3 und 7 Gew.-% Na_2O . Durch thermische Behandlung bei 650 °C für 24 h wurde eine Phasenseparation in eine natriumreiche Boratphase und eine Silicatphase erzeugt. Durch verschiedene Bohr- und Sägetechniken wurden aus diesem Ausgangsglas Monolithe mit einem Durchmesser von 7 mm und einer Höhe von 10 mm erzeugt. Anschließend wurden die Monolithe mit 3-molarer Salzsäure bei 90 °C für 24 h und 0,5-molarer Natriumhydroxid-Lösung für weitere 24 h gespült. Schlussendlich wurden sie mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Ein detailliertes Vorgehen zur Herstellung dieser nanoporösen Glasmonolithe findet sich in [168, 169].

Die Porenweitenverteilung wurde mit einem Quecksilberporosimeter des Types „Poremaster 60 GT“ von Quantachrome Instruments bestimmt. Dieses Porosimeter ermöglicht die Charakterisierung von Poren mit einem Durchmesser von 3 nm bis 950 μm [170]. Aus den beschriebenen Herstellungsbedingungen resultierten porösen Glasmonolithe, welche eine bimodale Porenstruktur mit räumlich separierten Mesoporen (mittlerer Porendurchmesser: 6 nm) im Inneren der Monolithe und Makroporen (100 nm) im äußeren Mantel der Monolithe aufweisen (siehe Abb. 5.1). Die Ergebnisse für die Mesoporen liegen an der unteren Detektionsgrenze des Porosimeters.

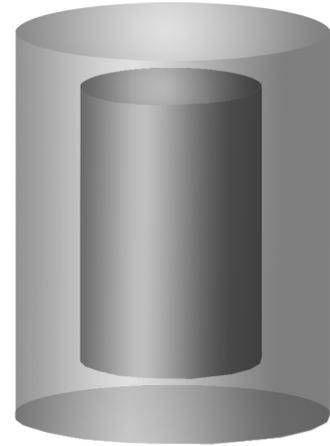


Abb. 5.1: Schematische Darstellung der porösen Glasmonolithe.

Die Monolithe wurden zusätzlich zur Quecksilberporosimetrie durch NMR-Relaxometrie [153], -Kryoporometrie [171–174] und -Austauschspektroskopie [175–177] charakterisiert.

Die NMR-Relaxometrie liefert dabei quantitative Aussagen über die Porenvoluminaverteilung, die NMR-Kryoporometrie über die Porengrößen der Mesoporen und die NMR-Austauschspektroskopie über die Separation der Bereiche verschiedener Porengrößen.

Die Lithiumchlorid-Lösungen wurden gravimetrisch wie in Abschnitt 4.2 beschrieben hergestellt. Nach thermischer Aktivierung der Glasmonolithe über einen Zeitraum von etwa 48 h bei einer Temperatur von 120 °C im Vakuum ($\approx 5 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurden die Monolithe mit den vorher präparierten Lösungen gesättigt. Dazu wurden die unteren Hälften der aktivierten Monolithe in die Lösung getaucht, wodurch sich die Poren aufgrund des Kapillareffekts mit der Lösung füllen. Um die Bildung von eingeschlossenen Gasbläschen zu verhindern, wurden die Monolithe für etwa 24 h einem Druck von etwa 30 mbar ausgesetzt. Nach vollständiger Sättigung der ursprünglich weißen Monolithe mit den Lösungen, erschienen diese transparent (siehe Abb. 5.2). Dies lässt eine vollständige Füllung der Poren mit den Lösungen vermuten.

Die Lösungen sowie die flüssigkeitsgesättigten Glasmonolithe wurden in NMR-Glasröhrchen mit einem Außendurchmesser von 7,6 mm gegeben. Anschließend wurden die Glasröhrchen durch Abschmelzen versiegelt (Vergleich dazu Abb. 4.1).

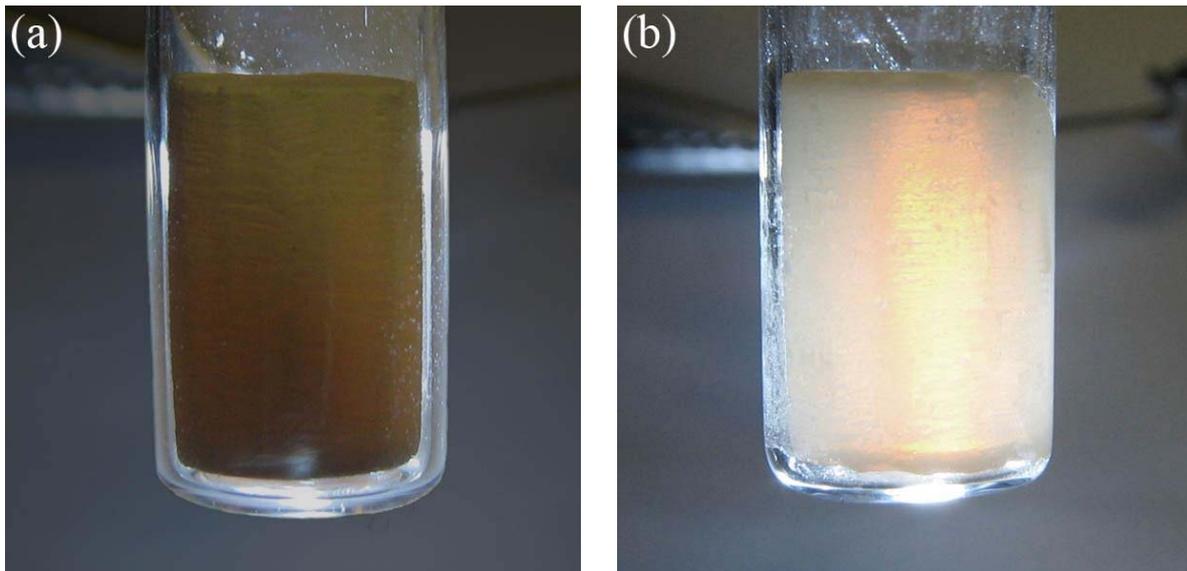


Abb. 5.2: (a) Nanoporöser Glasmonolith unmittelbar nach der Synthese (Poren mit Luft gefüllt). (b) Mit Lithiumchlorid-Lösung beladener Monolith. Aus der sich durch die Beladung mit den Lösungen ergebene, homogene Transparenz der Monolithe wird geschlossen, dass die Poren vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sind. Die Monolithe wurden während der Aufnahmen von hinten beleuchtet.

In Abb 5.3 sind Ergebnisse der ^1H NMR-Relaxometrie für einen mit Lithiumchlorid-Lösung gesättigten Glasmonolithen dargestellt ($c = 0,084 \text{ g/g}$). Die Auswertung der durch die CPMG-Pulssequenz [153] erhaltenen Daten erfolgte dabei durch inverse LAPLACE-Transformation (Software: Win DXP 1.8.1.0, Resonance Instruments Ltd. [178]). Die Verteilung der T_2 -Relaxationszeiten weisen, in Übereinstimmung mit den Quecksilberporosimetriedaten, zwei getrennte Peaks auf. Diese können der Lösung in zwei Regionen unterschiedlicher Porengrößen zugeordnet werden [179]. Dabei entspricht der Peak um etwa 6 ms den Mesoporen und der Peak um etwa 200 ms den Makroporen der Glasmonolithe. Die Flächen der relativen Peakintensitäten der Relaxationszeitenverteilung zeigen auf, dass sich etwa 60% der Wassermoleküle in den Mesoporen und 40% in den Makroporen aufhalten. Die Porenvoluminaverteilung aus der Quecksilberporosimetrie, welche Poren kleiner 3 nm nicht erfasst, zeigt hingegen ein Verhältnis von 30% Mesoporen zu 70% Makroporen. Daraus lässt sich folgern, dass noch weitere kleinere Mesoporen in den Glasmonolithen vorliegen. Aus diesem Grund wurden zusätzlich NMR-Kryoporometrie-Messungen durchgeführt.

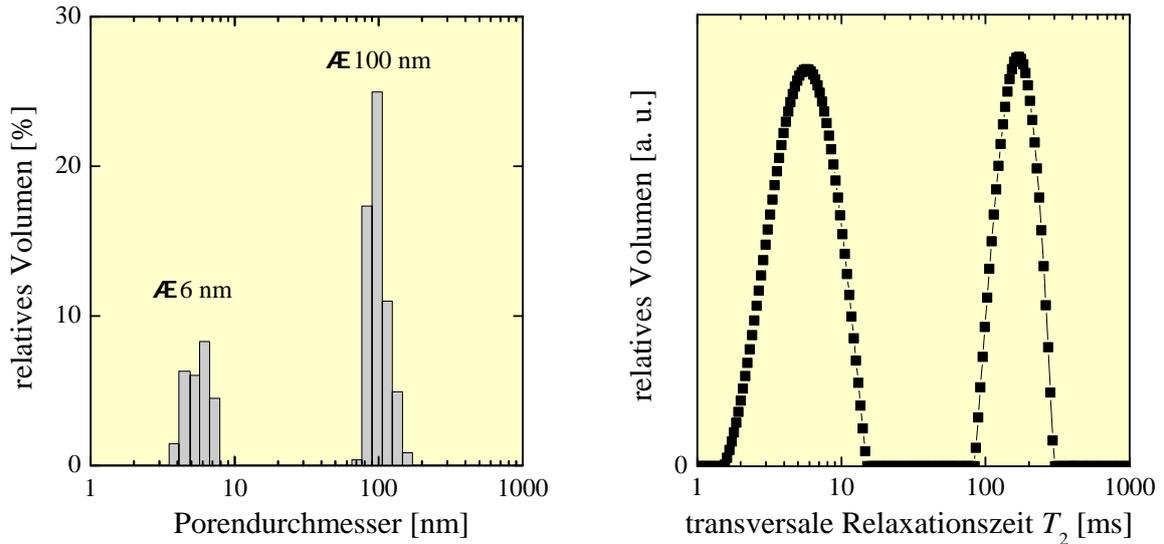


Abb. 5.3: Links: Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie. Rechts: ^1H NMR-Relaxometrie.

Die Untersuchungen mit der ^1H NMR-Kryoporometrie erfolgten an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen gemäß der Beschreibung in [150] und sind in Abb. 5.4 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Monolithe Mesoporen zwischen 2 nm und 10 nm enthalten. Zur Detektion von Makroporen ist die Kryoporometrie im vorliegenden Fall nicht geeignet.

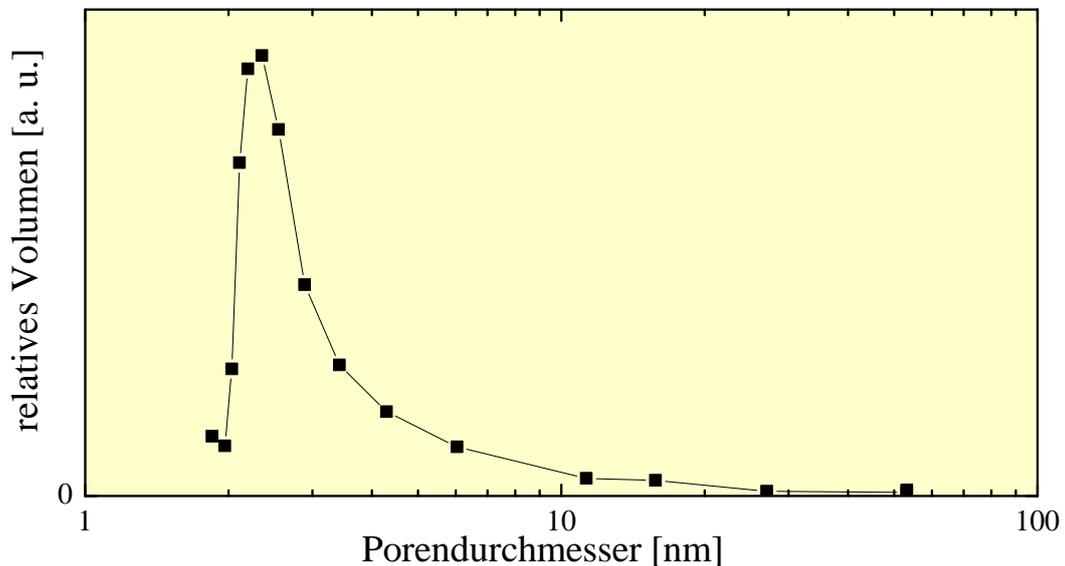


Abb. 5.4: Porenverteilung erhalten durch die ^1H NMR-Kryoporometrie an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen.

5 Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik in der Hydratationshülle

Mit ^1H Diffusions-Relaxations-Korrelations-Spektroskopie (DRCOSY [175, 176, 180]) an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen erfolgt die Zuordnung der Relaxationszeit, welche einen Bereich von Poren mit einem bestimmten Porendurchmesser repräsentiert, zu dem jeweils entsprechenden Selbstdiffusionskoeffizienten. Aus Abb. 5.5 lässt sich eindeutig schlussfolgern, dass die Wassermoleküle in den kleinen Poren (kurze T_2) langsamer diffundieren als in den größeren Poren (lange T_2).

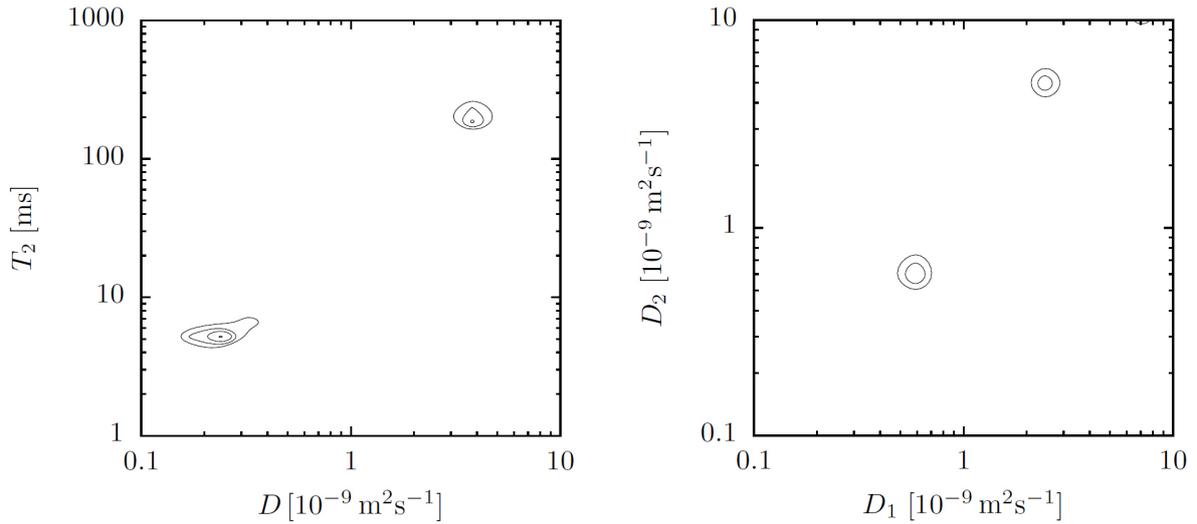


Abb. 5.5: Links: Das repräsentative ^1H NMR-Diffusions-Relaxations-Korrelations-Spektrum (DRCOSY) zeigt, dass die kleineren Selbstdiffusionskoeffizienten die Diffusion in den Mesoporen (kleine T_2 -Relaxationszeiten) und die größeren Selbstdiffusionskoeffizienten die Diffusion in den Makroporen (größere T_2 -Relaxationszeiten) charakterisieren. Rechts: Das ^1H NMR-Austauschspektrum (DEXSY) bei einer Austauschzeit von 10 ms weist keine Cross-Peaks auf und zeigt damit, dass kein Austausch zwischen den beiden Regimen unterschiedlicher Porenweiten detektiert wird. D_1 und D_2 repräsentieren dabei jeweils den Selbstdiffusionskoeffizienten vor und nach der Austauschzeit.

Die ^1H Diffusions-Austausch-Spektroskopie (DEXSY [177, 180]) ermöglicht die Untersuchung eines eventuellen Austauschs zwischen den vorhandenen Porengrößenregionen. Die Abwesenheit von Cross-Peaks (zusätzliche Peaks außerhalb der Diagonalen $D_1 = D_2$) in Abb. 5.5 bedeutet, dass innerhalb der gewählten Austauschzeit von 10 ms kein Austausch zwischen dem äußeren Mantel der Monolithe mit Makroporen und dem Inneren der Monolithe mit Mesoporen detektierbar ist [180].

Das DEXSY-Spektrum weist eine leichte Abweichung der Peaks von der Diagonalen $D_1 = D_2$ auf. Diese ist zurückzuführen auf Artefakte der inversen LAPLACE-Transformation, welche sehr sensitiv auf das Rauschlevel der Messungen reagiert. In Abb. 5.5 ist jedoch ersichtlich, dass die gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten mit einem Unterschied von etwa einer Größenordnung klar separiert vorliegen. Wie bereits erwähnt, lässt sich ein Austausch am Vorhandensein von Cross-Peaks erkennen und nicht an (leichten) Verschiebungen der Peaks. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die bei einer Beobachtungszeit von $\Delta = 10$ ms gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten (siehe unten) eindeutig die diffundierenden Teilchen in den beiden räumlich getrennten Regionen mit unterschiedlichem Porendurchmesser charakterisieren.

5.1.2 ^1H und ^7Li NMR-Diffusometrie

Die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten erfolgte durch ^1H und ^7Li PFG NMR, ähnlich wie in Abschnitt 3.1 und 4.3 beschrieben. Die entsprechenden Spin-Echo-Dämpfungs-Kurven für eine Beobachtungszeit von $\Delta = 10$ ms sind in den Abb. 5.6 und 5.7 dargestellt.

Um einen eventuellen Einfluss des durch die Suszeptibilitätsunterschiede im porösen Glas hervorgerufenen, inneren Magnetfeldgradienten auf die mit der PFG NMR bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten zu untersuchen, wurden Experimente mit verschiedenen Beobachtungszeiten durchgeführt. In Abb. 5.8 sind zwei repräsentative Beispiele dafür dargestellt. Die ^1H PFG NMR-Untersuchungen (FEGRIS NT) wurden an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen, die ^7Li PFG NMR-Untersuchungen (FEGRIS FT) an einen mit Lithiumchlorid gesättigten Glasmonolithen gemessen.

Alle Daten weisen einen bi-exponentiellen Verlauf auf und wurden mit der Gl. (3.2) für $n = 2$ angepasst. Die bi-exponentielle Anpassung berücksichtigt die beiden unterschiedlichen Porenweiten und die extrahierten Selbstdiffusionskoeffizienten charakterisieren jeweils die Mobilität in den Meso- und Makroporen.

Der gemessene Selbstdiffusionskoeffizient bleibt im Rahmen der Messunsicherheiten über mehrere Größenordnungen der Beobachtungszeit konstant (siehe Abb. 5.8). Dies zeigt, dass der Einfluss von eventuell vorhandenen, inneren Magnetfeldgradienten in die-

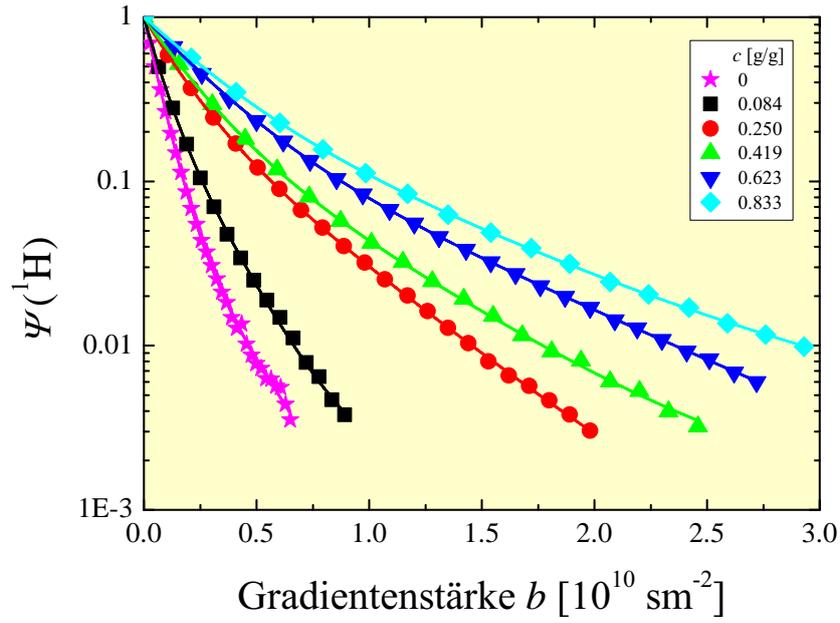


Abb. 5.6: Semilogarithmische Darstellung der Spin-Echo-Dämpfung in Abhängigkeit von der Konzentration c gemessen mit ^1H PFG NMR. Die Linien repräsentieren jeweils eine bi-exponentielle Anpassung durch Gl. (3.2) mit $n = 2$.

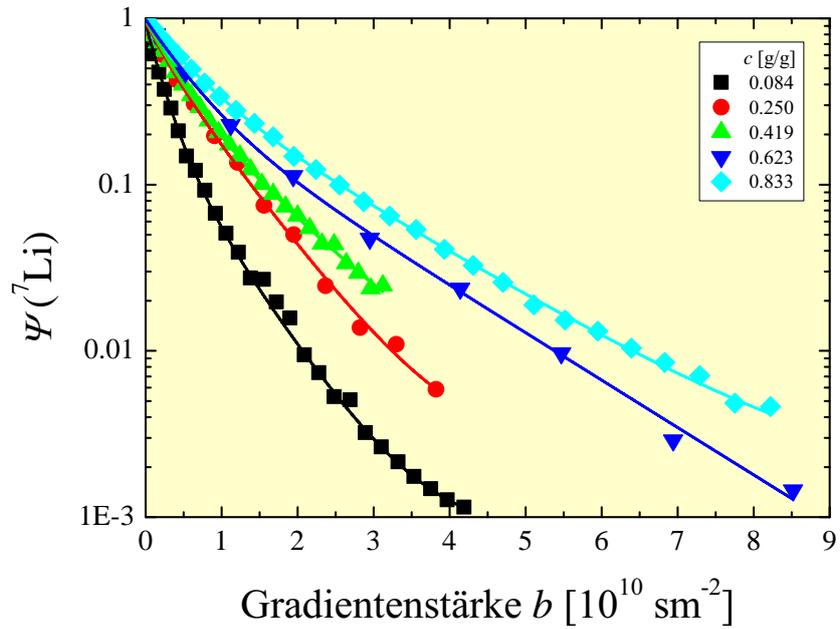


Abb. 5.7: Semilogarithmische Darstellung der Spin-Echo-Dämpfung in Abhängigkeit von der Konzentration c gemessen mit ^7Li PFG NMR. Die Linien repräsentieren jeweils eine bi-exponentielle Anpassung durch Gl. (3.2) mit $n = 2$.

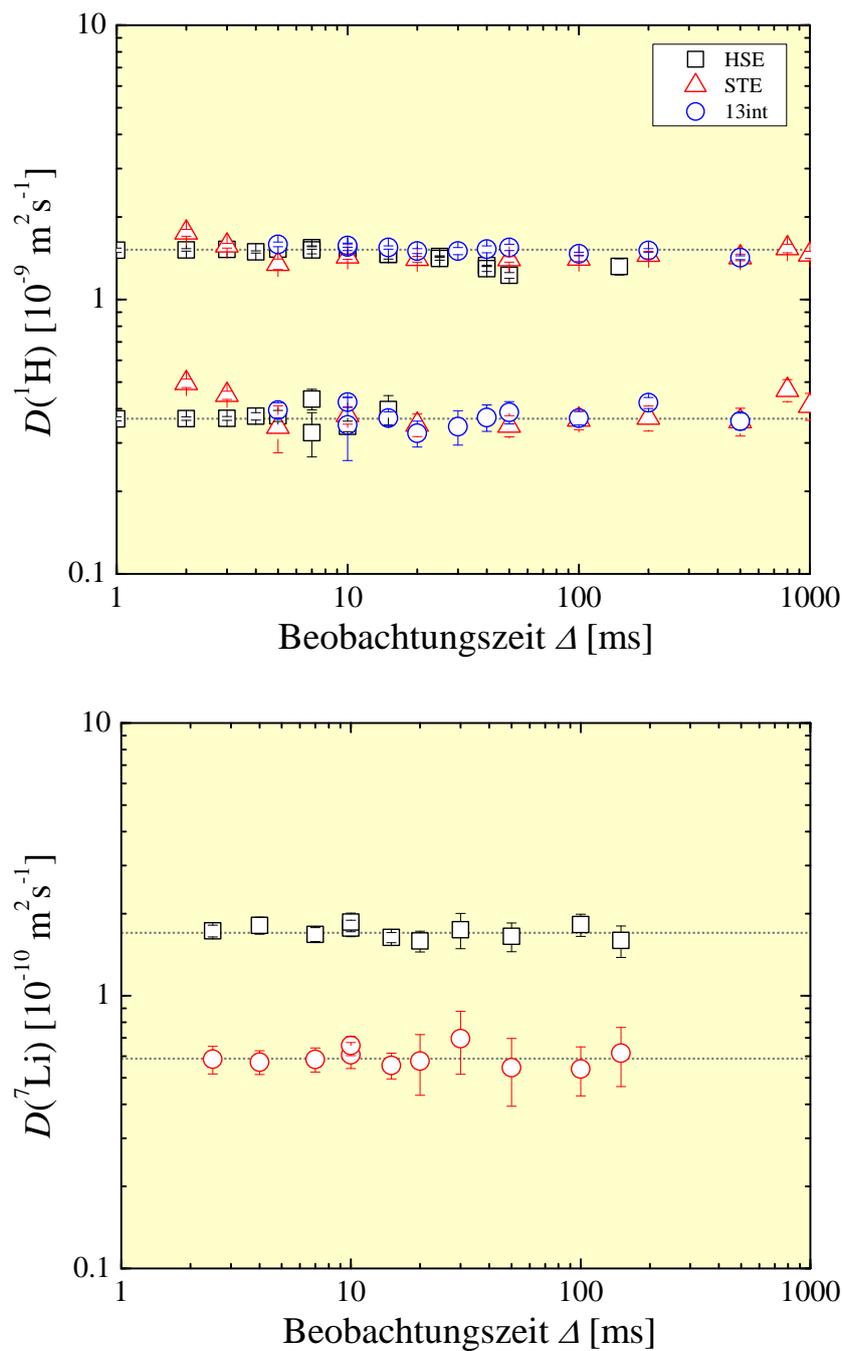


Abb. 5.8: Selbstdiffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit Δ . Oben: ^1H PFG NMR an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen gemessen mit dem HAHNSchen Spin-Echo (kurz: HSE), dem stimulierten Spin-Echo (kurz: STE) und der 13-Intervall-Pulssequenz (kurz: 13int). Unten: ^7Li PFG NMR (HSE) an einem mit Lithiumchlorid-Lösung gesättigten Glasmonolithen für die höchste untersuchte Konzentration von $c = 0.832 \text{ g/g}$.

sem System in den hier präsentierten Untersuchungen vernachlässigbar ist. Zusätzlich zur HAHNSchen Spin-Echo-Pulssequenz [115] (kurz: HSE) wurden bei der ^1H PFG NMR auch Messungen mit der Pulssequenz des stimulierten Spin-Echos [154] (kurz: STE) und der sogenannten 13-Intervall-Pulssequenz [16] (kurz: 13int) durchgeführt. Die 13-Intervall-Pulssequenz weist bipolare Magnetfeldgradienten auf und ermöglicht die Kompensation des Einflusses innerer Magnetfeldgradienten. Wie in Abb. 5.8 ersichtlich liefern alle Pulsfolgen übereinstimmende Ergebnisse. In Anbetracht dessen wurden alle in diesem Kapitel nachfolgend präsentierten Untersuchungen einheitlich mit der HAHNSchen Spin-Echo-Pulssequenz bei einer Beobachtungszeit von $\Delta = 10$ ms, einer Gradientenbreite von $\delta = 300 \dots 1200$ μs und einer maximalen Gradientenamplitude von $G_{\text{max}} = 37$ Tm^{-1} durchgeführt. Alle Messungen erfolgten bei einer Temperatur von $(25,0 \pm 0,5)$ $^\circ\text{C}$ [140].

5.1.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Konzentrationsabhängigkeit der durch die ^1H PFG NMR erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten ist in Abb. 5.9 zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 4 für die freien Lösungen dargestellt.

Die Berücksichtigung des Tortuositätseffekts nach Gl. (3.5) für die Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten gemäß Gl. (4.2) ergibt, dass die Selbstdiffusion einer Elektrolytlösung in einem porösen Material sich mit folgender Gleichung beschreiben lässt:

$$D_p(c) = \frac{D_0}{\tau} \exp \left[\left(\frac{\tau_0}{\tau_1} - \frac{l_0^2}{l_1^2} \right) h_{\text{dyn}} \frac{M_w}{M_S} c \right]. \quad (5.1)$$

$D_p(c)$ beschreibt hierbei nun den konzentrationsabhängigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösungsmittelmoleküle, die von einem porösen Material der Tortuosität τ umgeben sind.

Die Analyse der experimentellen Daten der in den Monolithen eingeschlossenen Lösungen wurde mit der eben erhaltenen Gl. (5.1) durchgeführt, wobei $K \equiv h_{\text{dyn}} (\tau_0/\tau_1 - l_0^2/l_1^2)$ und die Tortuosität τ als variable Fitparameter dienen. Die Anpassung erfolgte separat über zwei Konzentrationsbereiche und zwar jeweils kleiner und größer der Überlappkon-

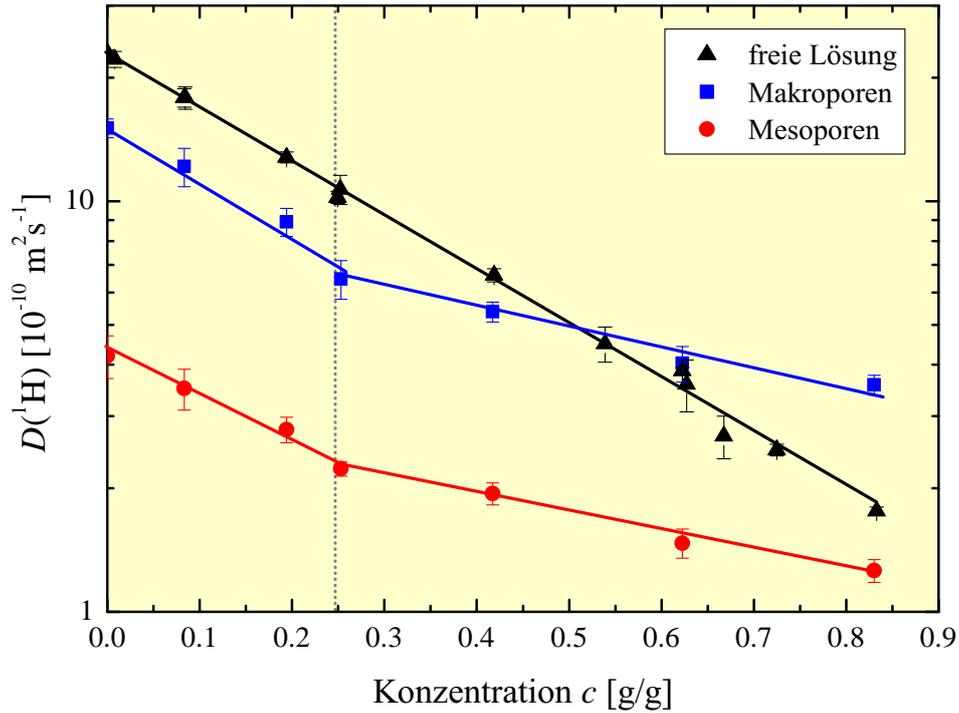


Abb. 5.9: Semilogarithmische Darstellung der durch die ^1H PFG NMR erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle, $D(^1\text{H})$, in den freien Lösungen und in den Poren der Glasmonolithe in Abhängigkeit von der Konzentration c . Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits mit Gl. (5.1).

zentration von etwa $0,24 \text{ g/g}$ (Vergleich dazu Abschnitt 2.2). Die Ergebnisse der Fits sind in der Tab. 5.1 zusammengefasst.

Konzentration c		K	τ
0 ... 0,832 g/g	freie Lösung	$-7,1 \pm 0,1$	-
0 ... 0,240 g/g	Makroporen	$-7,3 \pm 0,6$	$1,5 \pm 0,1$
	Mesoporen	$-6,3 \pm 0,5$	$5,2 \pm 0,4$
0,240 ... 0,832 g/g	Makroporen	$-2,6 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,2$
	Mesoporen	$-2,5 \pm 0,2$	$7,7 \pm 0,2$

Tab. 5.1: Parameter K und Tortuosität τ der Anpassung der experimentellen Daten mit Gl. (5.1). Der K -Wert der freien Lösungen wurde aus Abschnitt 4.4.1 entnommen.

Im Bereich bis hin zur Überlappkonzentration sind die K -Werte der Lösungen in den Poren im Rahmen der Messunsicherheit etwa gleich dem der freien Lösungen ($K \approx -7$).

Daraus folgt, dass das mikrokinetische Verhalten der Wassermoleküle innerhalb der inneren Hydratationshülle nicht durch die Wechselwirkungen mit der Porenoberfläche beeinflusst wird und der Selbstdiffusionskoeffizient nur aufgrund des Tortuositätseffekts um einen konstanten Faktor von $1,5 \pm 0,1$ in den Makroporen und $5,2 \pm 0,4$ in den Mesoporen verringert ist.

Mit dem Überschreiten der Überlappkonzentration ergibt sich sowohl für die Makro- als auch für die Mesoporen allerdings ein betragsmäßig deutlich kleinerer K -Wert von etwa 2,5. Damit lässt sich schlussfolgern, dass innerhalb der Hydratationshülle die Mobilität der Wassermoleküle im Vergleich zur freien Lösung erhöht ist (Vergleich dazu Gl. (4.3) und Gl. (4.4) mit entsprechender Diskussion). Der Effekt tritt im gleichen Ausmaß (vergleichbarer K -Wert) in den Makro- sowie Mesoporen auf.

Auch die Tortuositäten scheinen sich zu ändern (siehe Tab. 5.1). Dieses unphysikalische Verhalten ist verursacht durch die unterschiedlichen Mobilitätsverhältnisse in den freien und eingeschlossenen Lösungen. Die Wechselwirkung mit der inneren Oberfläche der porösen Gläser verursacht eine gesteigerte Mobilität der Wassermoleküle oberhalb der Überlappkonzentration. In den freien Lösungen bleibt die Mobilität in diesem Konzentrationsbereich hingegen unverändert. Ein Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten der freien Lösung und der in die porösen Gläser eingebrachten Lösungen kann daher nicht genutzt werden, um Aussagen über die Tortuositäten zu treffen. Dies erklärt die sich scheinbar ändernden Tortuositätsfaktoren.

LERBRET et al. [181] haben mit Computersimulationen die Molekulardynamik von Wasser in mesoporösen Poren mit einem Durchmesser von 3 nm untersucht. Wie auch in den hier untersuchten porösen Gläsern ist die innere Oberfläche der Poren mit hydrophilen Silanol-Gruppen bedeckt. Es zeigte sich, dass durch die attraktive Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den Silanol-Gruppen an der Porenoberfläche, das Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen wird. Ein derartiger Zusammenbruch des Wasserstoffbrückennetzwerks führt zu einem strukturbrechenden Effekt, wie er bereits in Abschnitt 2.3 für Ionen beschrieben wurde. Für die hier untersuchten Lösungen in den porösen Gläsern resultiert daraus ebenfalls eine gesteigerte Mobilität der um-

gebenden Wassermoleküle. Die gesteigerte Mobilität beschleunigt den Austausch von Wassermolekülen aus der Hydratationshülle. Für das Konzept der dynamischen Hydratationszahl bedeutet ein erhöhter Austausch, dass sich die Wassermoleküle öfter in einer Austauschposition befinden. Somit werden mehr Wassermoleküle bei der Translation des Ions zurückgelassen. Dies geht einher mit einer Verringerung des effektiven hydrodynamischen Radiuses der Ionen. Dieser Effekt pflanzt sich aufgrund der Überlappung der Hydratationshüllen schrittweise von Hülle zu Hülle fort und beeinflusst somit auch die Hydratationshüllen im Inneren der Poren.

Da die Chlorid-Ionen in den freien Lösungen eine dynamische Hydratationszahl von Null aufweisen (Vergleich Abschnitt 4.4.2), kann der Einfluss des beschleunigten Austauschs nur auf Änderungen der Dynamik in der Hydratationshülle der Lithium-Ionen zurückgeführt werden. Die durch die ^7Li PFG NMR gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen sind in Abb. 5.10 dargestellt.

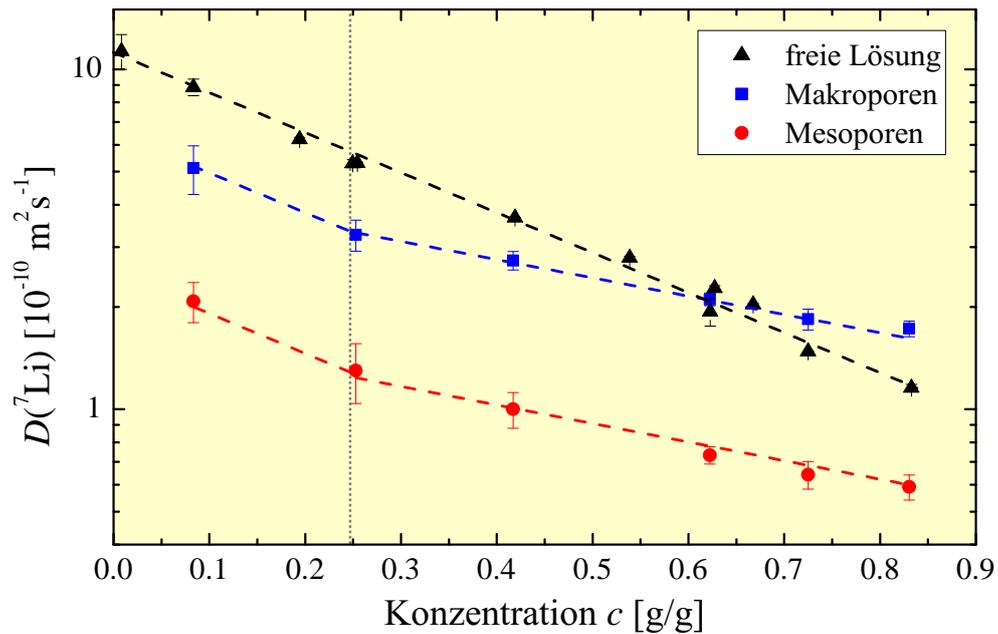


Abb. 5.10: Vergleich der durch ^7Li PFG NMR gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen, $D(^7\text{Li})$, in den freien Lösungen und in den Poren der Glasmonolithe in Abhängigkeit von der Konzentration c . Die gestrichelten Linien dienen zur Illustration der Trends.

Für die mit der ^7Li PFG NMR bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen (siehe Abb. 5.10) zeigt sich, wie für die Selbstdiffusion der Wassermoleküle auch, dass unterhalb der Überlappkonzentration der Anstieg der Konzentrationsabhängigkeit der Lithium-Diffusion mit dem Anstieg der freien Lösungen übereinstimmt (siehe gestrichelte Linien in Abb. 5.10) und nur durch den Tortuositätseffekt beeinflusst ist (Makroporen: $\tau \approx 1,7$; Mesoporen: 4,3). Oberhalb der Überlappkonzentration verringert sich wiederum der Anstieg. Dies unterstützt die für die Wassermoleküle geführte Diskussion über eine Beschleunigung des Austauschs. Im Vergleich mit den freien Lösungen führt dies zu einer Verkleinerung des effektiven hydrodynamischen Radiuses. Gleichzeitig führt der strukturbrechende Effekt der Silanolgruppen zu einer Verringerung der Viskosität der Lösungen im porösen Glas, wie es auch in Lösungen reiner Strukturbrecher beobachtet wird (Vergleich dazu Abschnitt 3.4).

Überraschend dabei ist, dass für Konzentrationen nahe der Sättigungskonzentration der Lösung die translatorische Mobilität in den Makroporen höher ist als in den freien Lösungen. Dies zeigt deutlich, dass durch die Anwesenheit der strukturbrechenden Grenzfläche die Dynamik der Hydratationseffekte beträchtlich beeinflusst ist.

5.1.4 Zusammenfassung

Mit Hilfe der ^1H und ^7Li PFG NMR-Spektroskopie wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle und der Lithium-Ionen in mit wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen gesättigten, nanoporösen Gläsern gemessen. Die Charakterisierung der porösen Gläser erfolgte mittels Quecksilber- porosimetrie, NMR-Relaxometrie und NMR-Kryoporometrie. Die Ergebnisse zeigen, dass die Gläser zwei Porenbereiche mit jeweils Meso- und Makroporen beinhalten. Diese sind räumlich voneinander separiert. Untersuchungen mit der Diffusions-Relaxations-Korrelationsspektroskopie (DRCOSY) zeigen, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten in den Mesoporen etwa um eine Größenordnung kleiner sind als in den Makroporen. Mit Diffusions-Austausch-Spektroskopie (DEXSY) konnte gezeigt werden, dass bei einer Beobachtungszeit von 10 ms kein Austausch von diffundierenden Teilchen zwischen den beiden Bereichen unterschiedlicher Porendurchmesser

detektiertbar ist. Es wurde weiterhin gezeigt, dass der Einfluss eventuell vorhandener innerer Magnetfeldgradienten im porösen Glas für die vorliegenden Messungen nicht nachzuweisen ist.

Die Spin-Echo-Dämpfungskurven der ^1H und ^7Li PFG NMR-Spektroskopie weisen einen bi-exponentiellen Verlauf auf. Mit Gl. (3.2) lassen sich daraus die jeweiligen Selbstdiffusionskoeffizienten in den Meso- und Makroporen bestimmen. Um die Konzentrationsabhängigkeit der Wasserdiffusion unter dem Einfluss des porösen Materials beschreiben zu können, wurde das Modell von SEVRUGIN et al. [111] durch Berücksichtigung des Tortuositätsfaktors modifiziert. Damit sind Aussagen bezüglich des Einflusses des porösen Glases auf die dynamischen Eigenschaften der Hydratationshüllen der sich in Lösung befindlichen Ionen möglich. Es zeigt sich, dass bei Konzentrationen kleiner der Überlappkonzentration ausschließlich der Tortuositätseffekt die Selbstdiffusion sowohl der Wassermoleküle als auch der Lithium-Ionen beeinflusst. Die Dynamik der Hydratationshüllen bleibt in diesem Konzentrationsbereich im Vergleich zu den freien Lösungen unbeeinflusst. Allerdings beeinflusst die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit den hydrophilen Silanolgruppen an der inneren Oberfläche des porösen Glases bei höheren Konzentrationen die Dynamik der Hydratationshüllen. So führt das durch die Silanolgruppen hervorgerufene Aufbrechen des Wasserstoffbrückennetzwerkes zu einer Absenkung der Viskosität und damit zu einer gesteigerten Mobilität der Wassermoleküle in den Hydratationshüllen. Die gesteigerte Mobilität beschleunigt den Austausch mit benachbarten, nicht-hydratisierenden Wassermolekülen. Dieser Einfluss ist so stark, dass bei sehr hohen Konzentrationen der Selbstdiffusionskoeffizient in den Makroporen sogar größer ist als in der freien Lösung.

5.2 Beweglichkeit von Lithium-Ionen und Wassermolekülen in mikroporösen Li-LSX Kristallen

Zeolithe sind poröse Kristalle. Sie sind meist aus SiO_4^- - und AlO_4^- -Tetraedern aufgebaut, welche durch gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind. Ihre Porenmatrix weist eine elektrisch negative Ladung auf, welche durch Kationen innerhalb der Porenräume neutralisiert wird. Zusätzlich können sich auch Wassermoleküle in den Poren befinden. In diesem Fall werden die Zeolith-Kristalle als *hydratisiert* bezeichnet.

Die Anwendung von Zeolithen umfasst neben dem klassischen Einsatz als Ionentauscher [182–187], Molekularsieb [188–191] und Katalysator [192–194] auch den Einsatz in modernen elektrischen Energiespeichern als Luftentfeuchter in Lithium-Luft-Akkumulatoren [195], als Elektrolytzusatz in Lithium-Ionen-Akkumulatoren [196], in Doppelschichtkondensatoren [197] und in Brennstoffzellen [198]. Speziell die lithiierte Form des Zeolithen vom Typ LSX (kurz für: low-silica X type zeolite), dem sogenannten Li-LSX, besitzt gute Eigenschaften zur N_2/O_2 -Trennung [199], Reinigung von radioaktiven Abfällen [200], CO_2 -Einfang aus der Umgebung [201] und zur Speicherung von Wasserstoff [202].

Obwohl die NMR-Diffusometrie an Zeolithen und anderen porösen Materialien eine fest etablierte Technik darstellt [203] und die ersten ^7Li NMR-Untersuchungen der Lithiummobilität in Zeolithen bereits fast vierzig Jahre zurückliegen [204], gibt es bislang keine Erwähnung über Untersuchungen der Beweglichkeit der Kationen in Zeolithen durch die die NMR-Diffusometrie.

Um die Mobilität der Wassermoleküle und der Lithium-Ionen in hydratisierten Li-LSX zu untersuchen, wurden ^1H und ^6Li MAS NMR-Austauschspektroskopie, spektral aufgelöste ^1H MAS PFG NMR-Diffusometrie sowie ^1H und ^7Li PFG NMR-Untersuchungen kombiniert. Es wurde großen Wert auf die Synthese möglichst großer LSX-Kristalle gelegt. Dies ermöglicht eine simultane und insbesondere direkte Untersuchung der intra-

kristallinen Selbstdiffusion von Wassermolekülen und Lithium-Ionen, da der Einfluss interpartikulärer Diffusion auf die Messergebnisse minimiert wird.

5.2.1 Synthese und Probenpräparation

Die LSX-Kristalle wurden durch die Süd-Chemie AG bereitgestellt. Ihre Synthese erfolgte unter der simultanen Präsenz von Natrium- und Kalium-Ionen gemäß [205]. Dabei beträgt das Verhältnis von Kalium-Ionen zu Natrium-Ionen etwa 0,3 und führt zu Kristallen, welche üblicherweise einen Durchmesser von 3 μm aufweisen. Um größere Kristalle zu erhalten, wurde dieses Verhältnis auf 0,4 erhöht. Im resultierenden Material führt dies zu einer Kation-Verteilung von etwa 70 % Natrium-Ionen und 30 % Kalium-Ionen [206]. Das erhaltene Material wurde anschließend durch vierfachen Ionenaustausch in wässriger Lithiumchlorid-Lösung in die lithiierte Form Li-LSX überführt. Die Kationen dienen dem Ladungsausgleich der negativ geladenen Zeolithgerüststruktur. Abbildung 5.11 zeigt die erhaltenen Kristalle mit einem mittleren Durchmesser von 10 μm . Eine chemische Analyse der Kristalle liefert eine Ionenverteilung von 90,9% Li^+ , 3,4% K^+ und 5,7 Na^+ [207].

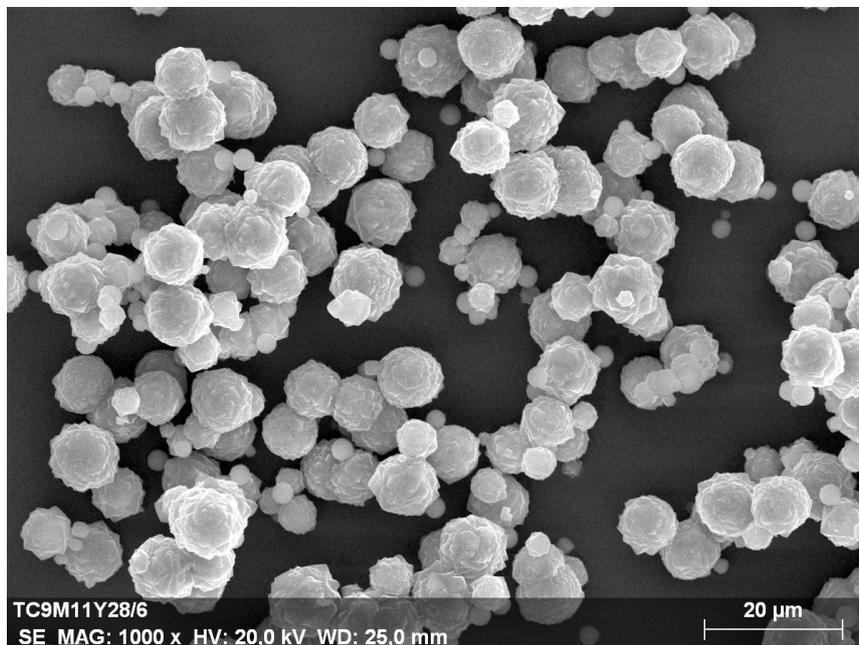


Abb. 5.11: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Li-LSX Kristalle (Abbildung aus [207]).

Für die Präparation der NMR-Proben wurden die Zeolithkristalle in einem offenen Glasröhrchen für 1 h bei 90 °C in einem Ofen, welcher ein Wasserbad beinhaltete, erhitzt. Anschließend wurde das Glasröhrchen bei Raumtemperatur durch Abschmelzen versiegelt. Nach dieser Behandlung beträgt die Wasserbeladung etwa 20 Gew.-% [207], was 171 Wassermolekülen pro Einheitszelle entspricht. Entsprechend der chemischen Analyse besteht eine Elementarzelle des dehydratisierten Li-LSX aus 97 Si-, 95 Al-, 86,4 Li-, 5,4 Na-, 3,2 K- und 386 O-Atomen. Eine schematische Darstellung der Gerüststruktur findet sich in Abb. 5.12. Eine Elementarzelle setzt sich aus acht Sodalith-Superzellen und acht Sodalithkäfigen zusammen [208].

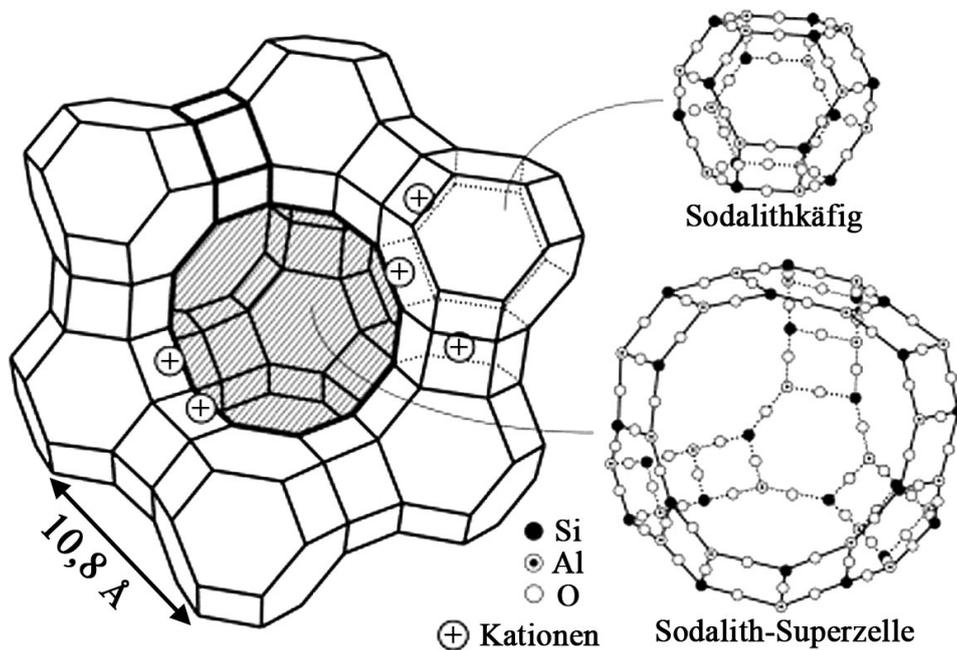


Abb. 5.12: Schematische Darstellung des Gerüstes und die typischen Kation-Positionen im dehydratisierten LSX (Abbildung nach [209]). Die Sodalith-Superzellen sind mit den Sodalithkäfigen durch Fenster (Öffnungen in der Struktur) miteinander verbunden und erzeugen ein zusammenhängendes Porennetzwerk.

5.2.2 NMR-Experimente

Die ^1H , ^6Li und ^7Li MAS NMR-Experimente wurden wenn nicht anders angegeben bei 100 °C mit einem Bruker AVANCE 750 Spektrometer [139] bei einer MAS Fre-

quenz von 10 kHz durchgeführt. Der verwendete Bruker Wide Bore Probenkopf [139] ist mit einem Gradientensystem ausgestattet, welches maximale Gradientenamplituden von $G_{\max} = 0,5 \text{ Tm}^{-1}$ bereitstellt. Die entsprechenden LARMOR-Frequenzen betragen etwa 750 MHz (^1H), 110 MHz (^6Li) und 291 MHz (^7Li). Die zweidimensionalen Austauschspektren wurden mit der NOESY Pulssequenz gemessen [210].

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten mit spektraler Auflösung erfolgte mit der stimulierten Spin-Echo-Pulssequenz [211] (Details siehe [207]). Da mit der spektral aufgelösten PFG NMR aufgrund der Restriktion bezüglich der Magnetfeldgradientenstärke keine direkte Messung der intrakristallinen Diffusion möglich ist (siehe nächster Abschnitt), wurden zusätzlich ^1H und ^7Li PFG NMR mit hohen gepulsten Gradienten, wie in Abschnitt 3.1 und 4.3 beschrieben, eingesetzt. Der Vorteil der deutlich höheren Gradienten bringt konstruktionsbedingt den Verlust der spektralen Auflösung mit sich. Die entsprechenden ^1H NMR-Messungen erfolgten am FEGRIS NT ($B_0 = 2,93 \text{ T}$), die ^7Li am FEGRIS FT (9,40 T).

5.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 5.13 zeigt ein ^1H MAS Spektrum der Li-LSX Kristalle. Es weist drei Peaks bei 4,97 ppm (relative Intensität: 94,34%), 3,77 ppm (5,50%) und 2,39 ppm (0,16%) auf. Da sich etwa 171 Wassermoleküle pro Einheitszelle im Li-LSX befinden, folgt, dass im Mittel 161,6 Wassermoleküle (4,97 ppm-Signal) in den Sodalith-Superzellen und 9,4 (3,77 ppm-Signal) in den kleineren Sodalithkäfigen pro Einheitszelle aufhalten. Das schwache 2,39 ppm-Signal entspricht etwa 0,56 Wasserstoffatomen pro Einheitszelle und wird Silanol-Gruppen zugeschrieben. Diese können in Folge einiger weniger Gerüstdefekte vorliegen. Die chemische Verschiebung von freiem Wasser liegt bei etwa 5 ppm [212]. Damit lässt sich schlussfolgern, dass die Wassermoleküle in den Sodalith-Superzellen (4,97 ppm) ähnlich wie in freiem Wasser (5 ppm) überwiegend durch Wasserstoffbrückenbindungen in Wechselwirkung stehen.

Die Abb. 5.14 zeigt ^6Li und ^7Li MAS NMR-Spektren der Li-LSX Kristalle. Das ^6Li MAS NMR-Spektrum weist zwei Peaks bei 0,53 ppm (35%) und 0,03 ppm (65%) auf,

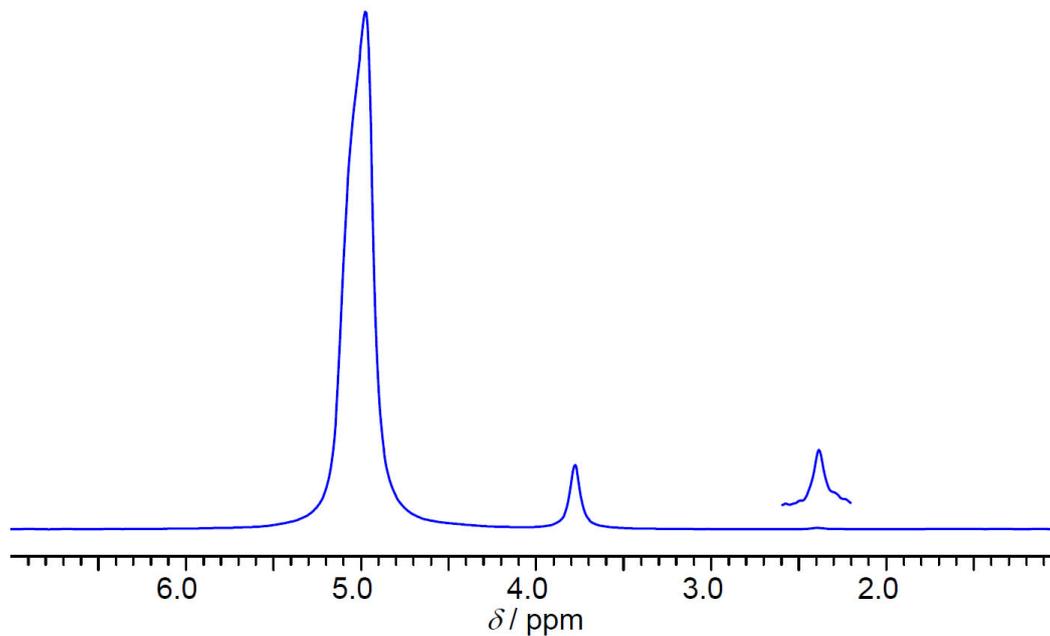


Abb. 5.13: ^1H MAS NMR-Spektrum des hydratisierten Li-LSX bei 100 °C. Der zusätzlich eingefügte Peak bei 2,39 ppm zeigt das ^1H Signal der Silanol-Gruppen bei 50-facher Vergrößerung (Abbildung aus [207]).

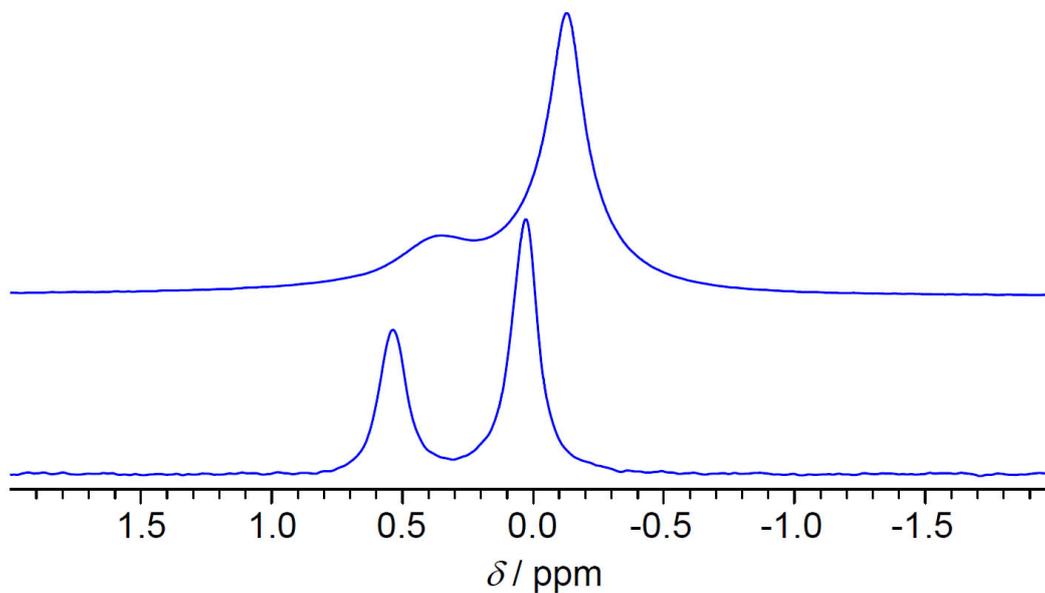


Abb. 5.14: ^6Li (unten) und ^7Li (oben) MAS NMR-Spektrum des hydratisierten Li-LSX bei 100 °C (Abbildung aus [207]).

das ^7Li MAS NMR-Spektrum zwei Peaks bei 0,37 ppm (30%) und -0,13 ppm (70%). Die ^6Li NMR hat eine deutlich bessere spektrale Auflösung als die ^7Li NMR. Da das Quadrupolmoment eines ^6Li -Kerns mit $0,08 \text{ fm}^2$ deutlich kleiner ist als das eines ^7Li -Kerns mit $4,01 \text{ fm}^2$, sind ^7Li NMR-Signale im Vergleich zur ^6Li NMR verbreitert. Dies erklärt die Unterschiede der beiden Spektren in Abb. 5.14.

In ^6Li und ^7Li MAS NMR-Spektren *dehydratisierter* Li-LSX Kristalle beobachteten FEUERSTEIN und LOBO [213] drei separierte Signale mit chemischen Verschiebungen von 0,4 ppm, -0,3 ppm und -0,7 ppm. Die ersten beiden Signale werden jeweils Lithium-Ionen in beziehungsweise zwischen den kleinen Sodalithkäfigen zugeschrieben. Das letztere Signal sind dann Lithium-Ionen in den Sodalith-Superzellen. In hydratisierten Li-LSX Kristallen führt die Anwesenheit von Wasser dazu, dass die im dehydratisierten LSX ursprünglich relativ festen Positionen sich zu weniger fest gebundenen Zuständen delokalisieren [214]. Geht man anhand der Ergebnisse von FEUERSTEIN und LOBO davon aus, dass die größere Verschiebung von etwa 0,4 ppm (linke Peaks in Abb. 5.14) den delokalisierten Positionen der Sodalithkäfige und die kleinere von etwa $\lesssim 0$ ppm (rechte Peaks in Abb. 5.14) den Ionen in den Sodalith-Superzellen zuzuweisen ist, so lässt sich die mittlere Anzahl an Lithium-Ionen in den Sodalith-Superzellen pro Einheitszelle auf etwa 58 ± 2 abschätzen. Mit der durch die ^1H MAS NMR bestimmte Anzahl an Wassermolekülen von etwa 162 ergibt sich, dass in den Sodalith-Superzellen pro Lithium-Ion im Mittel $2,8 \pm 0,1$ Wassermoleküle vorliegen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen zur dynamischen Hydratationszahl in Kapitel 4 zeigt, dass diese Bedingungen einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung bei einer Konzentration von etwa 0,4 g/g (≈ 50 % der Sättigungskonzentration bei 25°C) oder höher entsprechen.

Die Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen jeweils zwei von zehn 2D MAS Austauschpektren, welche durch Anwendung der NOESY-Pulssequenz erhalten wurden.

Die Mischzeit der Austauschpektren, d_{mix} , wurde für die ^1H NMR zwischen 2 ms und 400 ms und für die ^6Li NMR zwischen 5 ms und 1000 ms variiert. Das Vorhandensein sogenannter Cross-Peaks (Peaks außerhalb der Diagonalen $\delta_1 = \delta_2$ in Abb. 5.15 und 5.16) offenbart, dass ein Austausch zwischen den einzelnen Positionen der Teil-

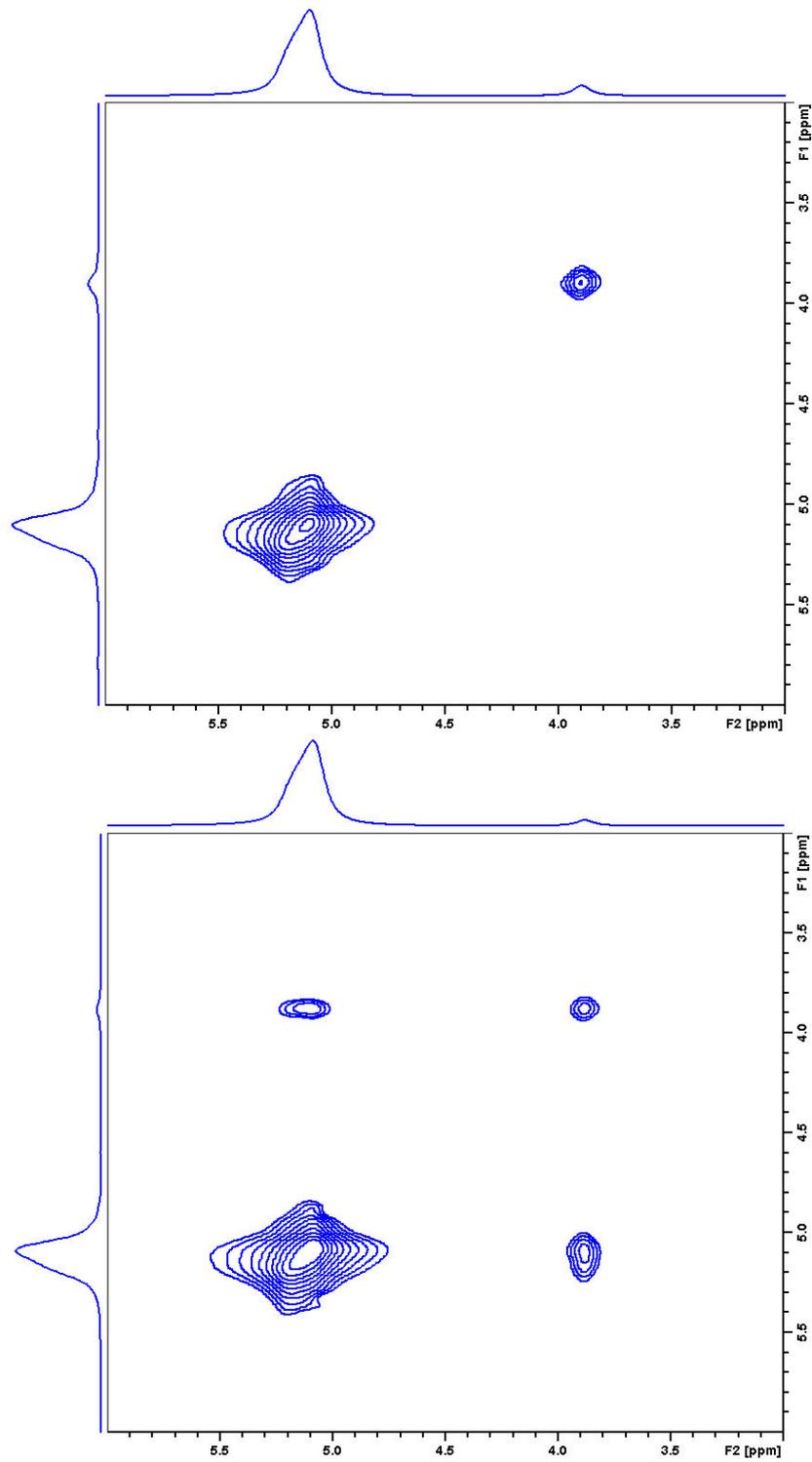


Abb. 5.15: 2D ^1H MAS NMR-Austauschspektrum des hydratisierten Li-LSX für eine Mischzeit von 6 ms (oben) und 50 ms (unten) bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung aus [207]).

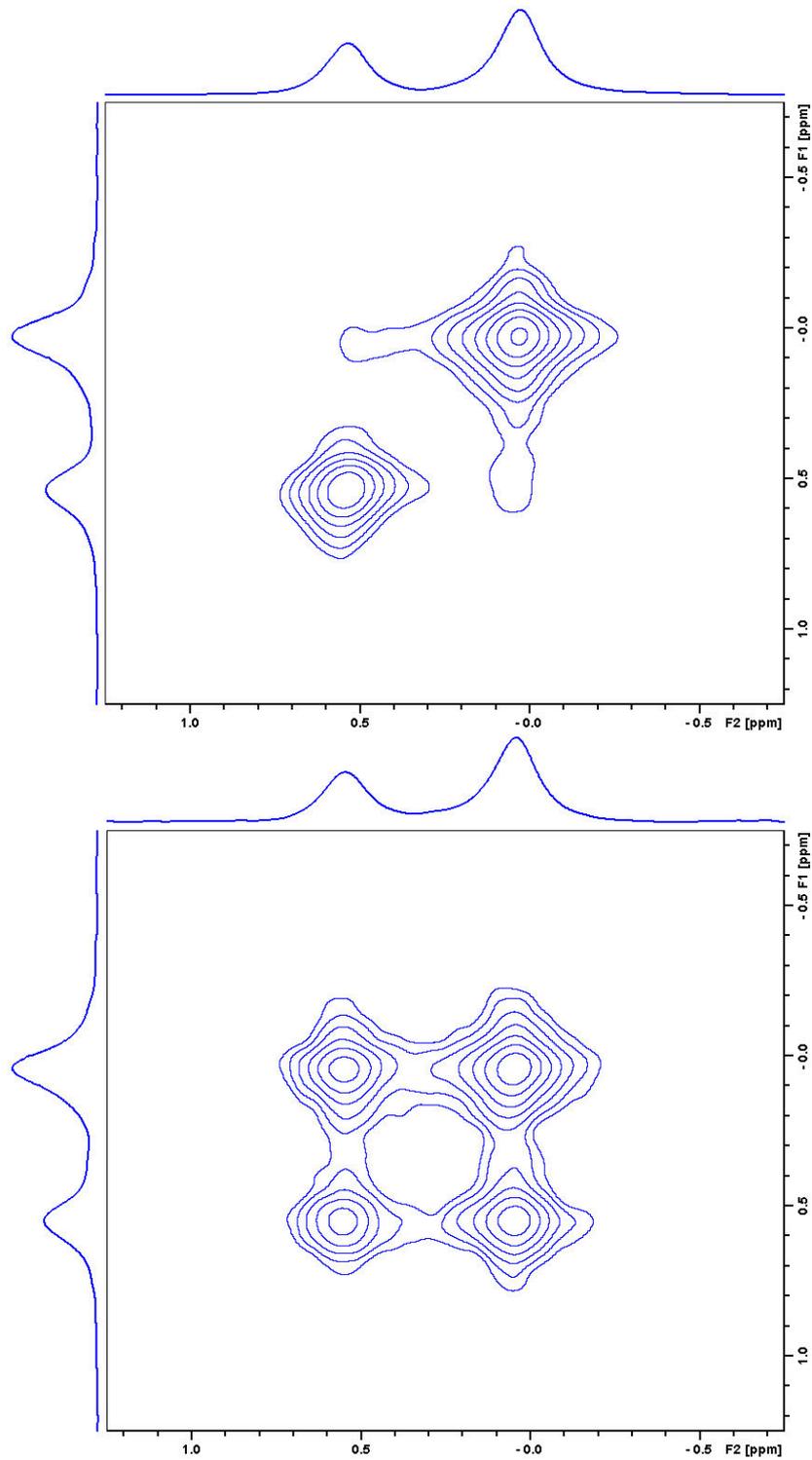


Abb. 5.16: 2D ^6Li MAS NMR-Austauschspektrum des hydratisierten Li-LSX für eine Mischzeit von 10 ms (links) und 1000 ms (rechts) bei 100 °C (Abbildung aus [207]).

chen im Zeolithen stattfindet. Die auf die maximale Mischzeit normierten Intensitäten der Cross-Peaks, I_n , sind in Abb. 5.17 in Abhängigkeit von d_{mix} dargestellt. Die Linien repräsentieren Fits gemäß [207]

$$I_n = 1 - \exp\left(-\frac{d_{\text{mix}}}{t_{\text{ex}}}\right), \quad (5.2)$$

wobei die mittlere Austauschzeit t_{ex} als freier Fitparameter diene. Daraus erhält man $t_{\text{ex}}(^1\text{H}) \approx 40$ ms und $t_{\text{ex}}(^6\text{Li}) \approx 150$ ms. Dies bedeutet, dass Wassermoleküle zwischen ihrer Position in den Sodalithkäfigen und den Sodalith-Superzellen etwa viermal schneller austauschen, als es die Lithium-Ionen tun. Um von einem Sodalithkäfig in eine Sodalith-Superzelle zu gelangen, muss das Teilchen eines der negativ geladenen Fenster der Zeolithstruktur passieren. Die damit verbundene, elektrostatische Wechselwirkung ist der Grund dafür, dass die Austauschzeit der Kationen deutlich länger ist als die der Wassermoleküle.

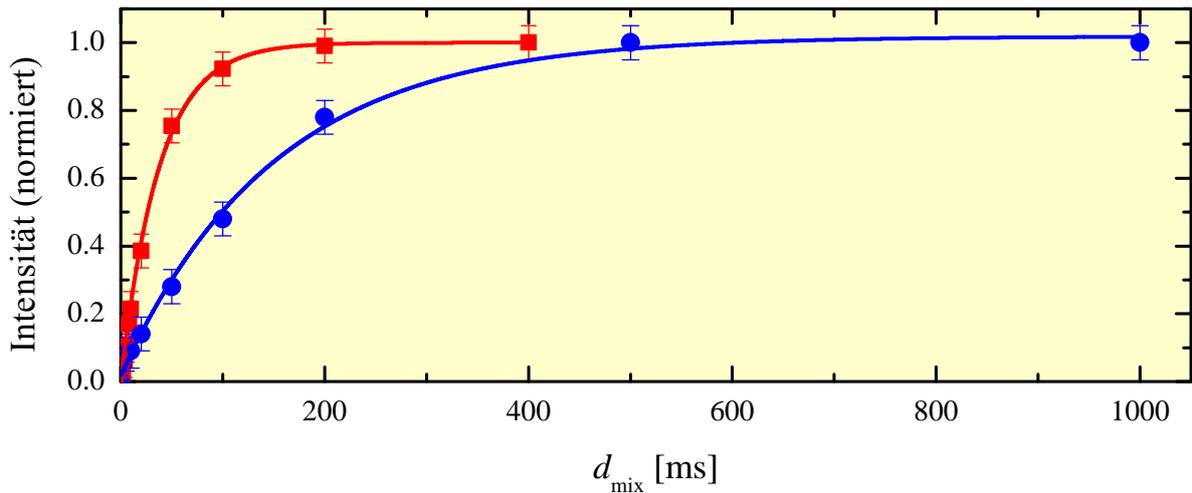


Abb. 5.17: Normierte Intensität der Cross-Peaks in Abhängigkeit von der Mischzeit: ^1H NMR in rot, ^6Li NMR in blau. Die Linien sind ein Fit mit Gl. (5.2)

Die Kombination aus MAS NMR und PFG NMR, die sogenannte MAS PFG NMR, ermöglicht eine selektive Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten der Teilchen in den individuellen Regionen in den Zeolith-Kristallen. Abbildung 5.18 zeigt das ^1H MAS PFG NMR-Signal mit zunehmender Gradientenstärke. Wie auch in der ^1H MAS NMR (Abb. 5.13 und 5.15) liegen zwei getrennte Peaks vor, welche die Wassermoleküle in

5 Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik in der Hydratationshülle

den Sodalith-Superzellen und Sodalithkäfigen repräsentieren. Die Beobachtungszeit von 100 ms übersteigt klar die Austauschzeit von 40 ms. Dies spiegelt sich darin wieder, dass ein Abklingen des Signals für beide Peaks beobachtbar ist. Eine quantitative Analyse mit Gl. (3.1) liefert einen mittleren Selbstdiffusionskoeffizienten in der Größenordnung von etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Das entspricht gemäß der Gl. (2.2) einer mittleren Verschiebung von $45 \text{ }\mu\text{m}$. Das heißt, dass die Verschiebungen den Durchmesser der Kristalle deutlich überschreiten und die Diffusion der Wassermoleküle durch interkristalline Gasphasendiffusion beeinflusst ist.

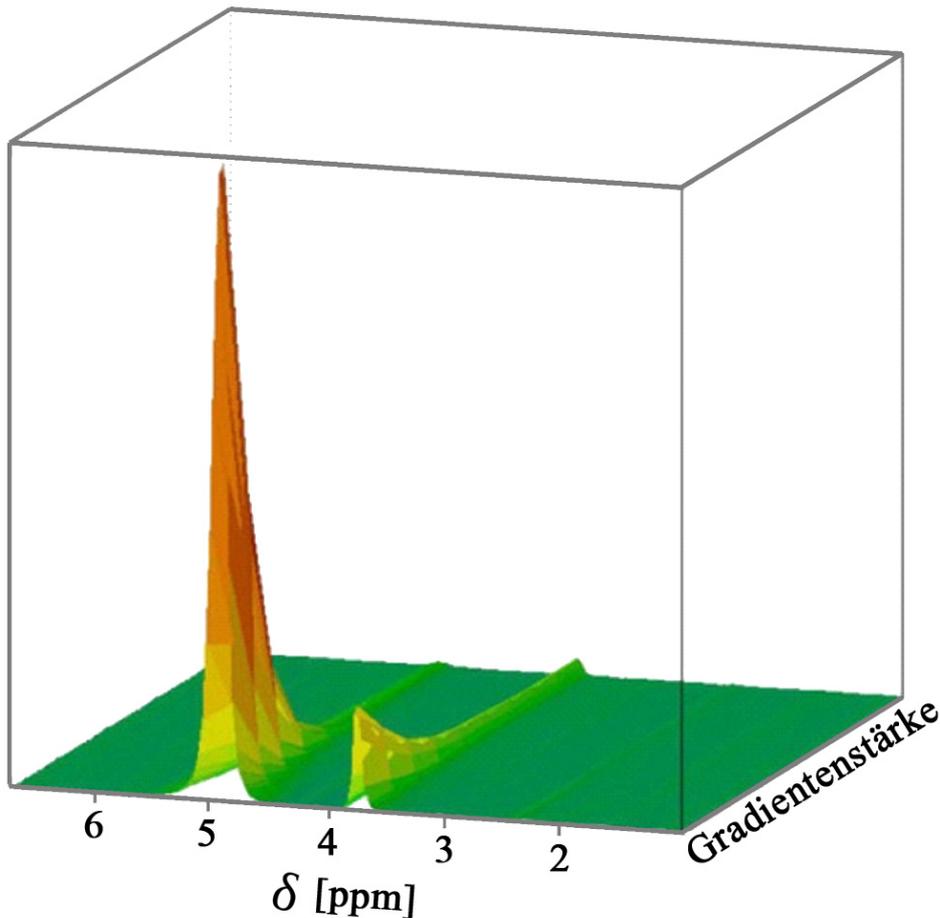


Abb. 5.18: ^1H MAS PFG NMR-Signal mit zunehmender Gradientenstärke für eine Beobachtungszeit von 100 ms bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Abbildung aus [207]).

Aufgrund der Restriktion der Gradientenstärke war es mit der MAS PFG NMR nicht möglich, Ergebnisse zum intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle zu erhalten.

leküle zu erhalten. Auch mit der ^6Li und ^7Li MAS PFG NMR war es dadurch nicht möglich, eine Selbstdiffusion der Lithium-Ionen zu detektieren. Daher wurden zusätzlich Untersuchungen durch PFG NMR mit hohen Gradienten durchgeführt. Damit ist es möglich die intrakristalline Selbstdiffusion der Wassermoleküle und der Lithium-Ionen in den mikroporösen Li-LSX Kristallen direkt zu messen (siehe unten).

Eine mit der ^1H PFG NMR erhaltene Spin-Echo-Dämpfungskurve ist in Abb. 5.19 dargestellt. Sie wurde mit der HAHNSchen Spin-Echo-Pulsfolge für eine Beobachtungszeit von nur 2 ms bei einer Temperatur von 100 °C gemessen. Die maximale Gradientenamplitude betrug dabei 37 Tm^{-1} . Die experimentellen Daten wurden gemäß Gl. (3.2) mit $n = 2$ angepasst. Die daraus erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten sind $(9,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ und $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, was jeweils einer mittleren Verschiebung von etwa $6,3 \mu\text{m}$ und $0,9 \mu\text{m}$ entspricht. Für eine mittlere Verschiebung von $6,3 \mu\text{m}$ haben eine nicht vernachlässigbare Anzahl an Wassermolekülen ihren Kristall bereits verlassen. Somit ist der schnellere der beiden Selbstdiffusionskoeffizienten von $(9,9 \pm 0,7) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ durch interpartikuläre Gasphasediffusion beeinflusst. Er stimmt im Rahmen der Messunsicherheiten mit dem entsprechenden Ergebnis der ^1H MAS PFG NMR von $1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ überein. Der andere Teil der Wassermoleküle, welcher eine mittlere Verschiebung von etwa $0,9 \mu\text{m}$ erfahren hat, ist jedoch ausschließlich innerhalb eines Kristalls diffundiert. Somit charakterisiert der kleinere der beiden Selbstdiffusionskoeffizienten von $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ die intrakristalline Diffusion der Wassermoleküle in den Li-LSX Kristallen.

Die Spin-Echo-Dämpfung der ^7Li PFG NMR ist in Abb. 5.20 für die Temperaturen 100 °C, 150 °C und 200 °C dargestellt. Die Beobachtungszeit Δ betrug hierbei ebenfalls nur 2 ms. Die Anpassung der experimentellen Daten mit der Gl. (3.1) liefert jeweils die Werte $(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($0,3 \mu\text{m}$), $(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($0,4 \mu\text{m}$) und $(6,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ($0,5 \mu\text{m}$). Bei allen untersuchten Temperaturen liegt die mittlere Verschiebung der Lithium-Ionen mehr als eine Größenordnung unter dem mittleren Durchmesser der Kristalle und charakterisiert damit eindeutig die intrakristalline Selbstdiffusion. Aus der ARRHENIUS-Abhängigkeit ergibt sich mit Gl. (2.3) für die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion der Lithium-Ionen ein Wert von $(15 \pm 6) \text{ kJ mol}^{-1}$.

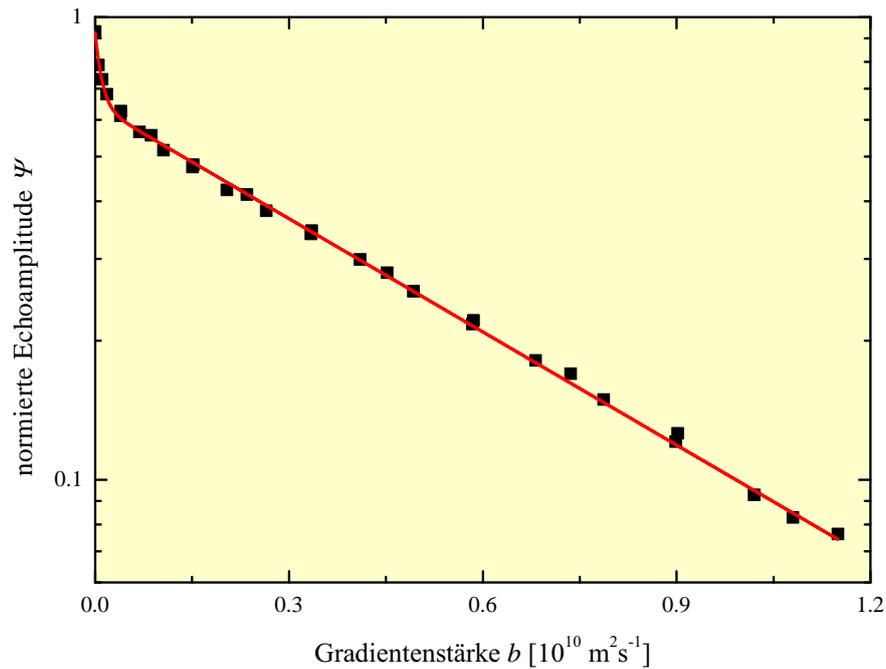


Abb. 5.19: ^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für eine Beobachtungszeit von 2 ms bei 100 °C. Die Linie repräsentiert einen Fit mit Gl. (3.2) mit $n = 2$.

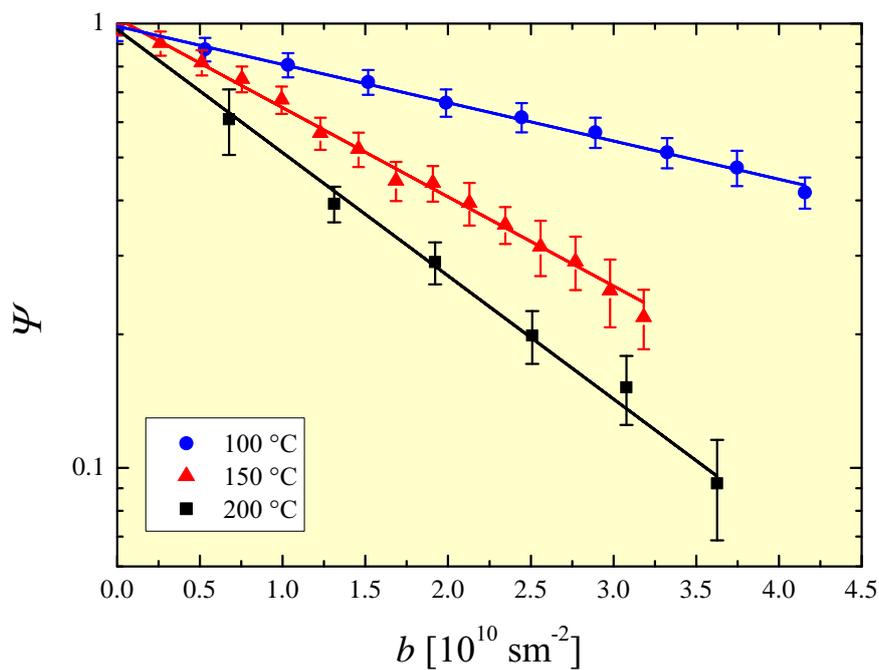


Abb. 5.20: ^7Li PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für eine Beobachtungszeit von 2 ms bei 100, 150 und 200 °C. Die Linie repräsentiert einen Fit mit Gl. (3.1).

Dieser Wert ist deutlich niedriger als die von MORTIER und SCHOONHEYDT [215] angegebene Aktivierungsenergie im *dehydratisierten* Li-LSX von $72,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und zeigt, dass das Vorhandensein von Wasser im Li-LSX die Diffusionsbarrieren senkt und damit die Mobilität der Lithium-Ionen erhöht. In den *dehydratisierten* Zeolith-Kristallen benötigt das Lithium-Ion eine deutlich höhere thermische Anregung, da nur wenige, energetisch günstige Kationenpositionen im LSX vorhanden sind (Vergleich dazu Abb. 5.12). Im *hydratisierten* LSX sind diese Positionen jedoch durch die Anwesenheit der Wassermoleküle delokalisiert. Dies erklärt die deutlich geringere Aktivierungsenergie in den *hydratisierten* Zeolithen.

Der Vergleich der Ergebnisse für die Lithium-Ionen und die Wassermoleküle bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt einen um eine Größenordnung kleineren intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen. In wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen zeigte sich hingegen, dass der Selbstdiffusionskoeffizient der Lithium-Ionen nur etwa um einen Faktor 2 verringert ist (Vergleich dazu Abb. 4.4 in Kapitel 4). Die elektrisch negativ geladene, innere Oberfläche der Li-LSX Kristalle verursacht somit eine zusätzliche Verringerung des Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen um den Faktor 5. Dies resultiert aus dem relativ kleinen Radius und damit der großen Oberflächenladung des Lithium-Ions. Damit verbundenen ist eine starke elektrostatische Wechselwirkung mit der negativ geladenen, inneren Oberfläche des LSX-Gerüsts. Weiterhin ist das Lithium-Ion bei seiner Diffusion durch den Zeolithen jederzeit von einigen Wassermolekülen *hydratisiert*. Diese Wassermoleküle schirmen das Lithium-Ion offensichtlich vom elektrisch negativ geladenen LSX-Gerüst ab und verringern dadurch die elektrostatische Wechselwirkung mit der elektrisch negativ geladenen, inneren Oberfläche der LSX-Kristalle.

5.2.4 Zusammenfassung

Durch die Anwendung von spektral aufgelöster ^1H und ^6Li MAS NMR konnte gezeigt werden, dass sich in *hydratisierten* Li-LSX Kristallen die Wassermoleküle und auch die Lithium-Ionen sowohl in den Sodalithkäfigen als auch in den Sodalith-Superzellen aufhalten. Durch ^1H und ^6Li NMR-Austauschspektroskopie wurden die mittleren Verweil-

5 Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik in der Hydratationshülle

zeiten bei 100 °C der Wassermoleküle mit 150 ms und die der Lithium-Ionen mit 40 ms bestimmt. Bei der gleichen Temperatur liefern PFG NMR-Messungen, dass der Selbstdiffusionskoeffizient der Lithium-Ionen mit $2,0 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ um eine Größenordnung kleiner ist, als jener der Wassermoleküle mit $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Der Vergleich zu einer freien, wässrigen Lithiumchlorid-Lösung zeigt, dass durch das negativ geladene LSX-Gerüst die Selbstdiffusion der Lithium-Ionen zusätzlich um den Faktor 5 verringert ist. Die Wassermoleküle der Hydratationshülle schirmen das Lithium-Ion von der elektrisch negativ geladenen Zeolithmatrix ab und verringern somit die elektrostatische Wechselwirkung mit der inneren Oberfläche. Dies führt zu einer deutlich geringeren Aktivierungsenergie der Diffusionsprozesse in den hydratisierten LSX-Kristallen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Mit Hilfe der PFG NMR wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten in wässrigen Elektrolytlösungen gemessen. Dabei wurden die Konzentrationen der Lösungen variiert, wobei sie vom reinen Lösungsmittel bis hin zur Sättigungskonzentration der Lösungen reichen. Am Beispiel einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung wurde zunächst gezeigt, dass sich die Konzentrationsabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle durch eine Modifikation des von SEVRUGIN et al. vorgeschlagenen Modells beschreiben lässt. Damit sind Aussagen über die Dynamik der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle über den gesamten Konzentrationsbereich möglich.

Die gelösten Ionen führen zu einer verringerten Mobilität der Wassermoleküle. Dabei ist dieser Einfluss ausschließlich auf die Lithium-Ionen zurückzuführen. Dies wird klar durch die Berechnung der effektiven hydrodynamischen Radien der Hydratationskomplexe, aus welchen sich wiederum die dynamischen Hydratationszahlen berechnen lassen. Dabei gibt die dynamische Hydratationszahl die Anzahl an Wassermolekülen an, die während der Diffusion der Ionen mitgezogen werden.

Für das Lithium-Ion zeigte sich, dass die dynamischen Hydratationszahlen mit der in der Literatur angegebenen Koordinationszahl von 4 übereinstimmen, wenn die Konzentrationen kleiner der Überlappkonzentration sind. Die im Rahmen dieser Arbeit eingeführte Überlappkonzentration gibt dabei die Konzentration an, ab welcher die inneren Hydratationshüllen beginnen zu überlappen. Bei größeren Konzentrationen nimmt die dynamische Hydratationszahl stetig ab. Ursachen dafür sind neben dem eben schon erwähnten Überlappen der Hydratationshüllen auch Effekte der Ionenpaarung. Dabei dringen Chlorid-Ionen in die Hydratationshülle der Lithium-Ionen ein und besetzen einen Platz der Wassermoleküle. Da die Chlorid-Ionen mit etwa 5 ps deutlich kürzer in der Hy-

dratationshülle verweilen, als es ein Wassermolekül tun würde (30 ps bis 100 ps), trägt dies nur unwesentlich zur dynamischen Hydratationszahl der Lithium-Ionen bei. Da mit steigender Konzentration die Ionenpaarungen zunehmen, sinken die dynamischen Hydratationszahlen.

Die effektiven hydrodynamischen Radien der Chlorid-Ionen stimmen über den gesamten Konzentrationsbereich mit ihrem Ionenradius überein. Daraus folgt, dass die dynamischen Hydratationszahlen immer gleich Null sind. Dieser in der Literatur als negative Hydratation bezeichnete Effekt wurde bereits mehrfach für die Anionen der Halogene vorhergesagt. Die hier dokumentierten Ergebnisse stellen den ersten direkten experimentellen Beweis dafür dar, dass die Selbstdiffusion der Chlorid-Ionen ohne die Mitnahme einer Hydratationshülle erfolgt.

Mit der Kenntnis der dynamischen Hydratationszahlen wurde mit dem modifizierten Modell von SEVRUGIN et al. die charakteristische Korrelationslänge der Wasser-Diffusion innerhalb der Hydratationshüllen der Lithium-Ionen abgeschätzt. Sie liegt bei Konzentrationen unterhalb der Überlappkonzentrationen zwischen dem aus den dynamischen Hydratationszahlen berechneten Wert von etwa 1,25 Å und der Korrelationslänge in reinem Wasser von 2,04 Å. Mit weiter ansteigender Konzentration nimmt sie ab, da die Abstände der Ionen kleiner werden. Bei nahezu Sättigungskonzentration liegt die Korrelationslänge zwischen 0,85 Å und 1,08 Å.

Weiterhin wurde der Einfluss poröser Materialien auf die dynamischen Eigenschaften der Lösung charakterisiert. Dazu wurden nanoporöse Glasmonolithe und mikroporöse Zeolithkristalle untersucht. Die nanoporösen Glasmonolithe beinhalten räumlich separierte Meso- und Makroporen. Diese wurden mit den vorher untersuchten, wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen beladen. Es wurde zunächst gezeigt, dass während der Beobachtungszeit von 10 ms der PFG NMR Experimente kein detektierbarer Austausch zwischen den beiden Bereichen unterschiedlicher Porenweiten stattfindet und eventuell vorhandene, innere Magnetfeldgradienten die Messergebnisse nicht beeinflussen. Die durch die ^1H PFG NMR erhaltenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle wurden bezüglich der dynamischen Eigenschaften der Hydratationshülle analysiert. Dazu wurde

das Modell von SEVRUGIN et al. durch das Einbeziehen des Tortuositätsfaktors weiter modifiziert. Im Vergleich mit den vorher untersuchten, freien Lösungen zeigte sich, dass für Konzentrationen kleiner der Überlappkonzentration die dynamischen Eigenschaften in der Hydratationshülle durch das poröse Material ausschließlich durch den Tortuositätseffekt beeinflusst sind. Bei Konzentrationen oberhalb der Überlappkonzentration wurde allerdings zusätzlich eine erhöhte Mobilität der Wassermoleküle beobachtet. Dies wird zurückgeführt auf die hydrophilen Silanolgruppen an der inneren Oberfläche der porösen Gläser. Diese führen zu einem strukturbrechenden Effekt innerhalb der Lösungen und beschleunigen den Austausch der hydratisierenden Wassermoleküle. Daraus resultiert eine geringere Viskosität der Lösung und eine gesteigerte Mobilität der Lithium-Ionen, da deren effektiver hydrodynamischer Radius sinkt. Die durch die ^7Li PFG NMR gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Hydratationskomplexe bestätigen diese Annahme. Bei sehr hohen Konzentrationen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten in den Makroporen durch den strukturbrechenden Effekt sogar größer als in den freien Lösungen.

Als weiteres poröses Material wurden mikroporöse Zeolithkristalle von Typ Li-LSX untersucht. Die $10\ \mu\text{m}$ großen Kristalle weisen eine elektrisch negativ geladene Matrix auf, welche durch Lithium-Kationen kompensiert wird. Weiterhin wurden die Kristalle durch Beladung mit Wasser hydratisiert. In dehydratisierten Li-LSX Kristallen sind die Positionen der Li-Ionen relativ starr und mit der MAS NMR unterscheidbar. Untersuchungen an den hydratisierten Kristallen zeigen, dass die Anwesenheit von Wassermoleküle in den Poren diese Positionen delokalisiert. Dies resultiert aus der Abschirmung der Lithium-Ionen von der elektrisch negativ geladenen inneren Oberfläche der Kristalle durch die Wassermoleküle. Die mittlere Hydratationszahl der Lithium-Ionen im untersuchten Li-LSX wurde zu $2,8 \pm 0,1$ bestimmt. Das entspricht in etwa den Verhältnissen einer wässrigen Lithiumchlorid-Lösung bei 50%iger Sättigung.

Die Austauschzeiten zwischen den Sodalithkäfigen und den Sodalith-Superzellen betragen für die Wassermoleküle 40 ms und für die Lithium-Ionen 150 ms. Beim Passieren eines Fenster zwischen den beiden Porenräumen ist die elektrostatische Wechselwirkung

der Lithium-Ionen mit der geladenen Zeolithstruktur deutlich stärker als die der Wassermoleküle. Dadurch benötigen die Lithium-Ionen fast viermal so lang um auszutauschen.

Weiterhin wurden sowohl die intrakristallinen Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen als auch der Wassermoleküle mit Hilfe der PFG NMR gemessen. Der bei einer Temperatur von 100 °C gemessene Selbstdiffusionskoeffizient der Wassermoleküle ist mit $(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ um eine Größenordnung größer als der der Lithium-Ionen mit $(2,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. In den Lithiumchlorid-Lösungen zeigte sich allerdings, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen bei vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen nur um den Faktor 2 kleiner sind. Daraus folgt, dass der Einfluss der elektrisch negativ geladenen Porenmatrix den Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen zusätzlich um das Fünffache verringert.

Die in der vorliegenden Arbeit dokumentierten Ergebnisse können genutzt werden, um die Performance wasserbasierter Energiespeichersysteme gezielt zu verbessern. So kann beispielsweise der strukturbrechende Effekt einiger Ionen dazu genutzt werden, um die Dynamik innerhalb des Elektrolyten zu verbessern. Alternativ kann auch die Zugabe strukturbrechender Substanzen zum eingesetzten Elektrolyten den gewünschten Effekt erzielen. Da kommerziell genutzte Speichertechnologien bislang meist auf Lithium-Ionen-Akkumulatoren setzen, ist perspektivisch gesehen zu untersuchen, ob die hier beobachteten Effekte sich auch auf nicht-wässrige Elektrolyte übertragen lassen. So ist es beispielsweise sicher von Interesse, ob durch eine entsprechende Oberflächenmodifikation des Separatormaterials die Diffusion der Ionen positiv beeinflusst werden kann. Dabei sei bemerkt, dass nicht nur die Diffusion der Lithium-Ionen hierbei von Interesse ist, sondern auch die der Gegenionen [216].

Die Mobilität der Lithium-Ionen innerhalb der mikroporösen Li-LSX Kristalle wurde durch die Anwesenheit polarer Wassermoleküle deutlich erhöht. Vielleicht könnten ähnliche Effekte die Ein- und Auslagergeschwindigkeit der Ionen in den meist ebenfalls mikroporösen Batterieelektroden beschleunigen. Dies würde die Ladezeiten der Akkumulatoren deutlich verkürzen und deren Leistungsabgabe erhöhen.

7 Anhang

7.1 Tabellierte Selbstdiffusionskoeffizienten aus Abschnitt 4.4.1

c [g/g]	D_{H} [10^{-10} m ² s ⁻¹]	D_{Li} [10^{-10} m ² s ⁻¹]	D_{Cl} [10^{-10} m ² s ⁻¹]
0	23,0 ± 0,4	-	-
0,008	22,2 ± 1,0	11,3 ± 1,3	
0,084	17,9 ± 0,9	8,9 ± 0,5	18,9 ± 1,2
0,194	12,8 ± 0,4	6,2 ± 0,1	14,2 ± 1,0
0,250	10,2 ± 0,3	5,3 ± 0,2	11,3 ± 0,9
0,252	10,7 ± 0,9	5,3 ± 0,1	
0,419	6,6 ± 0,2	3,6 ± 0,1	6,6 ± 0,4
0,539	4,5 ± 0,4	2,8 ± 0,1	
0,623	3,9 ± 0,1	1,9 ± 0,2	2,9 ± 0,3
0,627	3,6 ± 0,5	2,3 ± 0,1	
0,667	2,7 ± 0,3	2,0 ± 0,1	
0,725	2,5 ± 0,1	1,5 ± 0,1	
0,833	1,8 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,5 ± 0,2

Tab. 7.1: Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle (D_{H}), Lithium-Ionen (D_{Li}) und Chlorid-Ionen (D_{Cl}) in Abhängigkeit von der Konzentration c der wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen.

7.2 Tabellierte hydrodynamische Radien und dynamische Hydratationszahlen aus Abschnitt 4.4.2

c [g/g]	$f(\text{Li})$	$R_{\text{H}}(\text{Li})$ [Å]	$h_{\text{dyn}}(\text{Li})$	$f(\text{Cl})$	$R_{\text{H}}(\text{Cl})$ [Å]	$h_{\text{dyn}}(\text{Cl})$
0,008	4,80	$2,70 \pm 0,08$	$3,9 \pm 0,3$			
0,084	4,89	$2,63 \pm 0,13$	$3,6 \pm 0,5$	3,32	$1,81 \pm 0,10$	$0,00 \pm 0,06$
0,194	4,95	$2,68 \pm 0,07$	$3,8 \pm 0,3$	3,25	$1,79 \pm 0,13$	$-0,04 \pm 0,06$
0,250	4,93	$2,66 \pm 0,09$	$3,7 \pm 0,4$	3,36	$1,83 \pm 0,16$	$0,04 \pm 0,06$
0,252	4,90	$2,63 \pm 0,06$	$3,6 \pm 0,2$			
0,419	4,53	$2,37 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$	3,31	$1,81 \pm 0,10$	$0,00 \pm 0,06$
0,539	4,19	$2,18 \pm 0,06$	$2,0 \pm 0,2$			
0,623	4,30	$2,24 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,4$	3,43	$1,85 \pm 0,19$	$0,09 \pm 0,07$
0,627	3,93	$2,05 \pm 0,06$	$1,7 \pm 0,2$			
0,667	3,84	$2,01 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$			
0,725	4,06	$2,11 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,1$			
0,833	3,71	$1,96 \pm 0,06$	$1,4 \pm 0,2$	3,17	$1,76 \pm 0,18$	$-0,09 \pm 0,07$

Tab. 7.2: Hydrodynamischer Radius R_{H} und dynamische Hydratationszahl h_{dyn} der Lithium-Ionen (Li) und Chlorid-Ionen (Cl) in Abhängigkeit von der Konzentration c der wässrigen Lithiumchlorid-Lösungen.

8 Literaturverzeichnis

- [1] B. Kang and G. Ceder. “Battery materials for ultrafast charging and discharging”. In: *Nature* 458 (2009), pp. 190–193.
- [2] K. M. Abraham. “Directions in Secondary Lithium Battery Research and Development”. In: *Electrochimica Acta* 38 (1993), pp. 1233–1248.
- [3] J.-M. Tarascon et al. “New concepts for the search of better electrode materials for rechargeable lithium batteries”. In: *Comptes Rendus Chimie* 8 (2005), pp. 9–15.
- [4] P. Verma, P. Maire, and P. Novák. “A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries”. In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), pp. 6332–6341.
- [5] F. Y. Cheng et al. “Functional Materials for Rechargeable Batteries”. In: *Advanced Materials* 23 (2011), pp. 1695–1715.
- [6] M. Anji Reddy and M. Fichtner. “Batteries based on fluoride shuttle”. In: *J. Mater. Chem.* 21 (2011), pp. 17059–17062.
- [7] M. Pasta et al. “A high-rate and long cycle life aqueous electrolyte battery for grid-scale energy storage”. In: *Nat. Commun.* 3 (2012), pp. 1149–1156.
- [8] J. M. Tarascon and M. Armand. “Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries”. In: *Nature* 414 (2001), pp. 359–367.
- [9] H. Pfeifer. “Protonenrelaxation und Hydratation in wässrigen Lösungen des Manganions”. In: *Zeitschrift für Naturforschung Part A - Astrophysik Physik und Physikalische Chemie A* 17 (1962), p. 279.

- [10] U. Lindner and H. Pfeifer. “Die Protonenrelaxation in konzentrierten wässrigen Lösungen von Magnesiumsulfat”. In: *Zeitschrift für Naturforschung Part A - Astrophysik Physik und Physikalische Chemie A* 18 (1963), p. 773.
- [11] H. Pfeifer. “Zur kernmagnetischen Relaxation der Wasserprotonen in wässrigen Lösungen paramagnetischer Makromoleküle”. In: *Biochimica et Biophysica Acta* 66 (1963), pp. 434–439.
- [12] D. Beckert and H. Pfeifer. “Zur Theorie der kernmagnetischen Relaxation in Zweiphasensystemen”. In: *Annalen der Physik* 471 (1965), pp. 262–268.
- [13] H. Pfeifer et al. “Proton magnetic relaxation in dilute solutions of paramagnetic ions”. In: *Molecular Physics* 11 (1966), pp. 591–595.
- [14] L. Endom et al. “A Microdynamic Model of Electrolyte Solutions as Derived from Nuclear Magnetic Relaxation and Self-Diffusion Data”. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 71 (1967), pp. 1008–1031.
- [15] H. C. Hertz. “Rotational and Translational Diffusion and Dipolar Spin Relaxation in Diamagnetic Electrolyte Solutions”. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 71 (1967), pp. 979–999.
- [16] F. Stallmach and P. Galvosas. “Spin echo NMR diffusion studies”. In: *Annual Reports On NMR Spectroscopy* 61 (2007), pp. 51–131.
- [17] International Union of Pure and Applied Chemistry. (Aufgerufen: 01/2013). URL: <http://www.iupac.org/>.
- [18] P. Müller. “Glossary of Terms Used In Physical Organic Chemistry”. In: *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994), pp. 1077–1184.
- [19] H. G. Hertz. “Die Struktur der Solvathülle gelöster Teilchen”. In: *Angewandte Chemie* 82 (1970), pp. 91–106.
- [20] R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald. “Hydration and mobility of ions in solution”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), pp. 5071–5083.

- [21] H. G. Hertz. *Water: A Comprehensive Treatise*. Ed. by F. Franks. Vol. 3. Springer, 1973.
- [22] D. Voet and J. G. Voet. *Biochemistry*. Wiley, 2011.
- [23] P. C. F. Pau, J. O. Berg, and W. G. McMillian. “Application of Stokes’ Law to Ions in Aqueous Solution”. In: *Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), pp. 2671–2679.
- [24] M. Tomaselli et al. “Systematic model calculations of the hyperfine structure in light and heavy ions”. In: *Canadian Journal of Physics* 80 (2002), pp. 1347–1354.
- [25] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. “Effective Ionic Radii In Oxides and Fluorides”. In: *Acta Crystallographica Section B - Structural Crystallography and Crystal Chemistry* B 25 (1969), pp. 925–946.
- [26] R. Hoppe. “Die Koordinationszahl - ein anorganisches Chamäleon”. In: *Angewandte Chemie* 82 (1970), pp. 7–16.
- [27] F. Vögtle, G. Richardt, and N. Werner. *Dendritische Moleküle: Konzepte, Synthesen, Eigenschaften, Anwendungen*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2007.
- [28] V. I. Chizhik. “NMR relaxation and microstructure of aqueous electrolyte solutions”. In: *Molecular Physics* 90 (1997), pp. 653–659.
- [29] P. R. Smirnov and V. N. Trostin. “Structure of the nearest surrounding of the Li⁺ ion in aqueous solutions of its salts”. In: *Russian Journal of General Chemistry* 76 (2006), pp. 175–182.
- [30] C. W. Bock et al. “The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size”. In: *Theoretical Chemistry Accounts* 115 (2006), pp. 100–112.
- [31] H. Ohtaki and T. Radnai. “Structure and dynamics of hydrated ions”. In: *Chemical Reviews* 93 (1993), pp. 1157–1204.

- [32] R. Buchner and G. Hefter. “Interactions and dynamics in electrolyte solutions by dielectric spectroscopy”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), pp. 8984–8999.
- [33] A. C. Belch, M. Berkowitz, and J. A. McCammon. “Solvation structure of a sodium chloride ion pair in water”. In: *Journal of the American Chemical Society* 108 (1986), pp. 1755–1761.
- [34] I. Harsanyi et al. “On the hydration structure of LiCl aqueous solutions: A Reverse Monte Carlo based combination of diffraction data and Molecular Dynamics simulations”. In: *Journal of Molecular Liquids* 158 (2011), pp. 61–67.
- [35] S. Cummings et al. “Chloride ions in aqueous solutions”. In: *Nature* 287 (1980), pp. 714–716.
- [36] Y. Marcus and G. Hefter. “Ion Pairing”. In: *Chem. Rev.* 106 (2006), pp. 4585–4621.
- [37] L. W. Bahe. “Structure In Concentrated Solutions of Electrolytes - Field-dielectric-gradient Forces and Energies”. In: *Journal of Physical Chemistry* 76 (1972), pp. 1062–1071.
- [38] S. Bouazizi and S. Nasr. “Local order in aqueous lithium chloride solutions as studied by X-ray scattering and molecular dynamics simulations”. In: *Journal of Molecular Structure* 837 (2007), pp. 206–213.
- [39] S. Bouazizi and S. Nasr. “Structural investigations of high concentrated aqueous LiCl solutions: X-ray scattering and MD simulations approach”. In: *Journal of Molecular Structure* 875 (2008), pp. 121–129.
- [40] S. A. Hassan. “Computer simulation of ion cluster speciation in concentrated aqueous solutions at ambient conditions”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008), pp. 10573–10584.
- [41] L. Petit et al. “Ab initio molecular dynamics study of a highly concentrated LiCl aqueous solution”. In: *Journal of Chemical Theory and Computation* 4 (2008), pp. 1040–1048.

- [42] A. P. Copestake, G. W. Neilson, and J. E. Enderby. “The Structure of a Highly Concentrated Aqueous Solution of Lithiumchloride”. In: *Journal of Physics C - Solid State Physics* 18 (1985), pp. 4211–4216.
- [43] I. Howell and G. W. Neilson. “Li⁺ hydration in concentrated aqueous solution”. In: *Journal of Physics - Condensed Matter* 8 (1996), pp. 4455–4463.
- [44] S. Ansell et al. “X-ray and neutron scattering studies of the hydration structure of alkali ions in concentrated aqueous solutions”. In: *Biophysical Chemistry* 124 (2006), pp. 171–179.
- [45] K. Ichikawa et al. “Indirect and direct correlations between unlike ions in incompletely hydrated solution”. In: *Journal of Physics C - Solid State Physics* 17 (1984), pp. L725–L729.
- [46] W. Rudolph, M. H. Brooker, and C. C. Pye. “Hydration of Lithium Ion in Aqueous Solution”. In: *Journal of Physical Chemistry* 99 (1995), pp. 3793–3797.
- [47] S. F. Agnew. “Rescaled Specific Volume Model for Electrolyte Solution Density”. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 57 (2012), pp. 60–65.
- [48] K. Hermansson and M. Wojcik. “Water exchange around Li⁺ and Na⁺ in LiCl(aq) and NaCl(aq) from MD simulations”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 102 (1998), pp. 6089–6097.
- [49] R.W. Impey, P.A. Madden, and I.R. McDonald. “Spectroscopic and transport properties of water”. In: *Molecular Physics* 46 (1982), pp. 513–539.
- [50] J. Boisson et al. “Water reorientation dynamics in the first hydration shells of F⁻ and I⁻”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), pp. 19895–19901.
- [51] J. M. Andric et al. “The influence of water molecule coordination to a metal ion on water hydrogen bonds”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012), pp. 10896–10898.
- [52] O. Y. Samoilov. “A New Approach To the Study of Hydration of Ions In Aqueous Solutions”. In: *Discussions of the Faraday Society* 24 (1957), pp. 141–146.

- [53] J. P. Hunt and H. L. Friedman. “Aquo Complexes of Metal Ions”. In: *Progress in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., 1983, pp. 359–387.
- [54] H. S. Frank and M. W. Evans. “Free Volume and Entropy In Condensed Systems: III. Entropy In Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes”. In: *Journal of Chemical Physics* 13 (1945), pp. 507–532.
- [55] M. I. Emel’yanov. “Self-diffusion of water molecules in aqueous solutions of electrolytes”. In: *Journal of Structural Chemistry* 6 (2 1965), pp. 270–273.
- [56] T. Chen, G. Hefter, and R. Buchner. “Dielectric spectroscopy of aqueous solutions of KCl and CsCl”. In: *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), pp. 4025–4031.
- [57] I. Benjamin. “Structure and Dynamics of Hydrated Ion Pairs in a Hydrophobic Environment”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 114 (2010), pp. 13358–13364.
- [58] P. D. Carnegie, B. Bandyopadhyay, and M. A. Duncan. “Infrared spectroscopy of Sc+(H₂O) and Sc²⁺(H₂O) via argon complex predissociation: The charge dependence of cation hydration”. In: *Journal of Chemical Physics* 134 (2011), p. 014302.
- [59] F. Bruni et al. “Aqueous solutions of divalent chlorides: Ions hydration shell and water structure”. In: *Journal of Chemical Physics* 136 (2012), p. 064520.
- [60] H. G. Hertz. “Structure of the Solvation Shell of Dissolved Particles”. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970), pp. 124–138.
- [61] H. L. Friedman, M. Holz, and H. G. Hertz. “EPR Relaxations of Aqueous Ni²⁺ Ion”. In: *Journal of Chemical Physics* 70 (1979), pp. 3369–3383.
- [62] H. L. Friedman. “Hydration complexes: Some firm results and some pressing questions”. In: *Chemica Scripta* 25 (1985), pp. 42–48.

- [63] R. D. Shannon and C. T. Prewitt. “Revised Values of Effective Ionic Radii”. In: *Acta Crystallographica Section B-structural Crystallography and Crystal Chemistry* B 26 (1970), pp. 1046–1048.
- [64] OriginLab Corporation. (Aufgerufen: 12/2012). URL: <http://www.originlab.de/>.
- [65] M. Herberhold. “Komplexchemie mit nackten Metallatomen”. In: *Chemie in unserer Zeit* 10 (1976), pp. 120–129.
- [66] D. A. Johnson and P. G. Nelson. “Factors Determining the Ligand Field Stabilization Energies of the Hexaaqua 2+ Complexes of the First Transition Series and the Irving-Williams Order”. In: *Inorg. Chem.* 34 (1995), pp. 5666–5671.
- [67] Janiak et al. *Moderne Anorganische Chemie*. 4. Auflage. Walter de Gruyter, Berlin, 2012.
- [68] O.Y. Samoilov. *Structure of Aqueous Solutions and the Hydration of Ions*. Consultant Bureau Enterprises, Inc., New York, 1965.
- [69] M. I. Emel’yanov, E. A. Nikiforov, and G. V. Popov. “Self-diffusion of Water Molecules, Macroscopic Viscosity, and Relative Change in Volume of Aqueous Solutions of Magnesium, Zinc and Tin Sulfates”. In: *Journal of Structural Chemistry* 16 (1975), pp. 12–15.
- [70] H. S. Frank and W.-Y. Wen. “Ion-solvent interaction. Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure”. In: *Discuss. Faraday Soc.* 24 (1957), pp. 133–140.
- [71] G. R. Choppin and K. Buijs. “Near-infrared Studies of Structure of Water: II. Ionic Solutions”. In: *Journal of Chemical Physics* 39 (1963), pp. 2042–2050.
- [72] Z. Abbas et al. “Corrected Debye-Huckel theory of salt solutions: Size asymmetry and effective diameters”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), pp. 1403–1420.

- [73] H. J. Bakker. “Structural dynamics of aqueous salt solutions”. In: *Chemical Reviews* 108 (2008), pp. 1456–1473.
- [74] B. Gu et al. “Variations of water’s local-structure induced by solvation of NaCl”. In: *Chinese Physics B* 19 (2010), p. 036101.
- [75] K.D. Collins. “Charge density-dependent strength of hydration and biological structure”. In: *Biophysical Journal* 72 (1997), pp. 65–76.
- [76] K. A. Dill et al. “Modeling water, the hydrophobic effect, and ion solvation”. In: *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 34 (2005), pp. 173–199.
- [77] N. Galamba. “Mapping Structural Perturbations of Water in Ionic Solutions”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 116 (2012), pp. 5242–5250.
- [78] H. J. Bakker, M. F. Kropman, and A. W. Omta. “Effect of ions on the structure and dynamics of liquid water”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S3215.
- [79] V. P. Arkhipov et al. “Self-diffusion of Water Molecules in Solutions of Electrolytes at Pressures up to 2500 kg/cm²”. In: *Journal of Structural Chemistry* 19 (1978), pp. 709–712.
- [80] J. D. Bernal and R. H. Fowler. “A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions”. In: *J. Chem. Phys.* 1 (1933), pp. 515–548.
- [81] L. Devell. “Measurements of Self-diffusion of Water In Pure Water, H₂O-D₂O Mixtures and Solutions of Electrolytes”. In: *Acta Chemica Scandinavica* 16 (1962), pp. 2177–2188.
- [82] B. P. Fabricand et al. “Proton Relaxation Times In Alkali Halide Solutions”. In: *Molecular Physics* 7 (1964), pp. 425–432.
- [83] M.I. Emel’yanov, E.A. Nikiforov, and G.V. Popov. “Study of short-range hydration in aqueous solutions of cesium fluoride”. In: *Journal of Structural Chemistry* 13 (1972), pp. 549–552.

- [84] K. R. Harris et al. “Improved NMR Spin-echo Apparatus for Measurement of Self-diffusion Coefficients - Diffusion of Water in Aqueous Electrolyte Solutions”. In: *Journal of Magnetic Resonance* 29 (1978), pp. 473–482.
- [85] T. Nakai, S. Sawamura, and Y. Taniguchi. “Effect of pressure on the viscosity of aqueous cesium chloride solution at 25 °C”. In: *Journal of Molecular Liquids* 65–66 (1995), pp. 365–368.
- [86] T. Corridoni et al. “Viscosity of Aqueous Solutions and Local Microscopic Structure”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 115 (2011), pp. 14008–14013.
- [87] J. F. Hinton and E. S. Amis. “Solvation Numbers of Ions”. In: *Chemical Reviews* 71 (1971), p. 627.
- [88] A. M. Sazonov et al. “Concentration dependence of the self-diffusion coefficients of water in electrolyte solutions”. In: *Journal of Structural Chemistry* 14 (1974), pp. 915–918.
- [89] M. Y Kiriukhin and K. D Collins. “Dynamic hydration numbers for biologically important ions”. In: *Biophysical Chemistry* 99 (2002), pp. 155–168.
- [90] M. von Smoluchowski. “Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen”. In: *Annalen der Physik* 326 (1906), pp. 756–780.
- [91] K. Pearson. “The Problem of the Random Walk”. In: *Nature* 72 (1905), p. 294.
- [92] Florian Feil et al. “Single-Particle and Ensemble Diffusivities - Test of Ergodicity”. In: *Angew. Chem.* 124 (2012), pp. 1178–1181.
- [93] A. Einstein. “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen”. In: *Ann. Phys.* 322 (1905), pp. 549–560.
- [94] J. Kärger, P. Heitjans, and R. Haberlandt. *Diffusion in Condensed Matter*. Vieweg, 1998.
- [95] G. Stokes. In: *Trans. Cambridge Philos. Soc.* 9 (1856), p. 5.

- [96] J. T. Edward. “Molecular volumes and the Stokes-Einstein equation”. In: *Journal of Chemical Education* 47 (1970), p. 261.
- [97] D. F. Evans et al. “Ionic Mobility - Theory Meets Experiment”. In: *Journal of Physical Chemistry* 83 (1979), pp. 2669–2677.
- [98] O. Söderman et al. “NMR diffusometry applied to liquids”. In: *Journal of Molecular Liquids* 156 (2010), pp. 38–44.
- [99] P. Colonos and P. G. Wolynes. “Molecular Theory of Solvated Ion Dynamics: II. Fluid Structure and Ionic Mobilities”. In: *Journal of Chemical Physics* 71 (1979), pp. 2644–2651.
- [100] N. E. Hill. “Mutual Viscosity and Diffusion In Liquid Mixtures”. In: *Proceedings of the Physical Society of London Section B* 68 (1955), pp. 209–212.
- [101] S. H. Chong and F. Hirata. “Dynamics of ions in liquid water: An interaction-site-model description”. In: *Journal of Chemical Physics* 111 (1999), pp. 3654–3667.
- [102] K. Hayamizu et al. “Pulse-gradient spin-echo H-1, Li-7, and F-19 NMR diffusion and ionic conductivity measurements of 14 organic electrolytes containing LiN(SO₂CF₃)₂”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999), pp. 519–524.
- [103] A. Bagno, F. Rastrelli, and G. Saielli. “NMR techniques for the investigation of solvation phenomena and non-covalent interactions”. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 47 (2005), pp. 41–93.
- [104] K. Hayamizu. “Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients of Ions and Solvents in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Diethyl Carbonate Single Solutions and Ethylene Carbonate + Diethyl Carbonate Binary Solutions of LiPF₆ Studied by NMR”. In: *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012), pp. 2012–2017.
- [105] S. G. Schultz and A. K. Solomon. “Determination of the Effective Hydrodynamic Radii of Small Molecules by Viscometry”. In: *The Journal of General Physiology* 44 (1961), pp. 1189–1199.

- [106] R. Zwanzig and A. K. Harrison. “Modifications of the Stokes–Einstein formula”. In: *The Journal of Chemical Physics* 83 (1985), pp. 5861–5862.
- [107] J. O’M. Bockris and P. P. S. Saluja. “Ionic solvation numbers from compressibilities and ionic vibration potentials measurements”. In: *J. Phys. Chem.* 76 (1972), pp. 2140–2151.
- [108] E. Balomenos, D. Papias, and I. Paspaliaris. “A semi-empirical hydration model (SEHM) for describing aqueous electrolyte solutions: I. Single strong electrolytes at 25 °C”. In: *Fluid Phase Equilibria* 243 (2006), pp. 29–37.
- [109] J. O’M. Bockris and A.K.N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press New York, 1973.
- [110] A. G. Novikov et al. “The study of hydration effects in aqueous solutions of LiCl and CsCl by inelastic neutron scattering”. In: *Journal of Molecular Liquids* 82 (1999), pp. 83–104.
- [111] V. A. Sevruhin, V. V. Loskutov, and N. E. Zhuravlyova. “Concentration dependences of solvent self-diffusion coefficients in solutions and heterogeneous systems”. In: *Applied Magnetic Resonance* 29 (2005), pp. 523–530.
- [112] A. Abragam. *Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press: Oxford, UK, 1961.
- [113] M. H. Levitt. *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. 2. Auflage. New York: John Wiley & Sons, New York, 2008.
- [114] P. T. Callaghan. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [115] E. L. Hahn. “Spin Echoes”. In: *Physical Review* 80 (1950), pp. 580–594.
- [116] R. K. Harris et al. “NMR nomenclature. Nuclear spin properties and conventions for chemical shifts - (IUPAC recommendations 2001)”. In: *Pure and Applied Chemistry* 73 (2001), pp. 1795–1818.

- [117] C. A. Fyfe et al. “Magic-Angle-Spinning NMR (MAS-NMR) Spectroscopy and the Structure of Zeolites”. In: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983), pp. 259–275.
- [118] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades. “Nuclear Magnetic Resonance Spectra from a Crystal rotated at High Speed”. In: *Nature* 182 (1958), pp. 1659–1659.
- [119] I. J. Lowe. “Free Induction Decays of Rotating Solids”. In: *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959), pp. 285–287.
- [120] J. Rouquerol et al. “Recommendations For the Characterization of Porous Solids”. In: *Pure and Applied Chemistry* 66 (1994), pp. 1739–1758.
- [121] K. Kusakabe, T. Kuroda, and S. Morooka. “Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tubes”. In: *Journal of Membrane Science* 148 (1998), pp. 13–23.
- [122] A. I. Skoulidas and D. S. Sholl. “Self-diffusion and transport diffusion of light gases in metal-organic framework materials assessed using molecular dynamics simulations”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), pp. 15760–15768.
- [123] D. S. Sholl. “Understanding macroscopic diffusion of adsorbed molecules in crystalline nanoporous materials via atomistic simulations”. In: *Accounts of Chemical Research* 39 (2006), pp. 403–411.
- [124] Q. Y. Yang et al. “Molecular simulation of separation of CO₂ from flue gases in Cu-BTC metal-organic framework”. In: *Aiche Journal* 53 (2007), pp. 2832–2840.
- [125] Z. J. Liang et al. “Adsorption of CO₂ on mesocellular siliceous foam iteratively functionalized with dendrimers”. In: *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society* 15 (2009), pp. 429–437.
- [126] S. H. Park et al. “A new porous lithosilicate with a high ionic conductivity and ion-exchange capacity”. In: *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000), pp. 11023–11024.

- [127] A. J. Celestian and A. Clearfield. “The origin of ion exchange selectivity in a porous framework titanium silicate”. In: *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007), pp. 4839–4842.
- [128] C. Klaysom et al. “Preparation of porous ion-exchange membranes (IEMs) and their characterizations”. In: *Journal of Membrane Science* 371 (2011), pp. 37–44.
- [129] L.C Headley, W.E Wallace Jr., and P Waldstein. “Nuclear magnetic resonance relaxation of lithium ions in water solutions in porous materials”. In: *Journal of Magnetic Resonance* 5 (1971), pp. 168–173.
- [130] Z. H. Li et al. “Effects of the porous structure on conductivity of nanocomposite polymer electrolyte for lithium ion batteries”. In: *Journal of Membrane Science* 322 (2008), pp. 416–422.
- [131] C. Iacob et al. “Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010), pp. 13798–13803.
- [132] Y. H. Chen et al. “Porous cathode optimization for lithium cells: Ionic and electronic conductivity, capacity, and selection of materials”. In: *Journal of Power Sources* 195 (2010), pp. 2851–2862.
- [133] Z. Siroma et al. “Simultaneous measurement of the effective ionic conductivity and effective electronic conductivity in a porous electrode film impregnated with electrolyte”. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 648 (2010), pp. 92–97.
- [134] S. Samanta et al. “Multifunctional Porous Poly(vinylidene fluoride)-graft-Poly(butyl methacrylate) with Good Li⁺ Ion Conductivity”. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 212 (2011), pp. 134–149.
- [135] L.L. Latour et al. “Pore-Size Distributions and Tortuosity in Heterogeneous Porous Media”. In: *Journal of Magnetic Resonance, Series A* 112 (1995), pp. 83–91.
- [136] F. Stallmach and J. Kärger. “The Potentials of Pulsed Field Gradient NMR for Investigation of Porous Media”. In: *Adsorption* 5 (1999), pp. 117–133.

- [137] R. Kimmich et al. “Self-diffusion in fluids in porous glass: Confinement by pores and liquid adsorption layers”. In: *Magnetic Resonance Imaging* 14 (1996), pp. 793–797.
- [138] S. Schlayer et al. “X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC”. In: *Materials* 5 (2012), pp. 617–633.
- [139] Bruker Corporation. Bruker Corporation. (Aufgerufen: 11/2012). URL: <http://www.bruker.com>.
- [140] S.-J. Reich. “Temperaturkalibrierung eines NMR-Spektrometers mittels Fest-Flüssig-Phasenübergängen”. Bachelorarbeit. Universität Leipzig, 2012.
- [141] H. Weingärtner. “Self-Diffusion In Liquid Water - A Reassessment”. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 132 (1982), pp. 129–149.
- [142] J. S. Lettow et al. “Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas”. In: *Langmuir* 16 (2000), pp. 8291–8295.
- [143] Y. Han, S. S. Lee, and J. Y. Ying. “Spherical siliceous mesocellular foam particles for high-speed size exclusion chromatography”. In: *Chemistry of Materials* 19 (2007), pp. 2292–2298.
- [144] S. An, J. Joo, and J. Lee. “Ultra-low-cost route to mesocellular siliceous foam from steel slag and mesocellular carbon foam as catalyst support in fuel cell”. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 151 (2012), pp. 450–456.
- [145] S. H. Liu, W. C. Hsiao, and C. C. Chiang. “Synthesis of Stable Tetraethylenepentamin-Functionalized Mesocellular Silica Foams for CO₂ Adsorption”. In: *Journal of Chemistry* (2013), p. 651901.
- [146] B. M. Braun and H. Weingärtner. “Accurate self-diffusion coefficients of lithium(1+), sodium(1+), and cesium(1+) ions in aqueous alkali metal halide solutions from NMR spin-echo experiments”. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), pp. 1342–1346.

- [147] R. Buchner. “What can be learnt from dielectric relaxation spectroscopy about ion solvation and association?” In: *Pure and Applied Chemistry* 80 (2008), pp. 1239–1252.
- [148] B. Lindman and Forsen S. *Chlorine, Bromine and Iodine NMR. Physico-Chemical and Biological Applications*. Ed. by P. Diehl, E. Fluck, and R. Kosfeld. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1976.
- [149] P. Galvosas et al. “Generation and Application of Ultra-High-Intensity Magnetic Field Gradient Pulses for NMR Spectroscopy”. In: *Journal of Magnetic Resonance* 151 (2001), pp. 260–268.
- [150] S. Beckert. “¹H-NMR-Untersuchungen zur Mobilität von Fluiden in Acrylat-Monolithen sowie in MCM-41-Materialien für die Anwendung in Brennstoffzellenmembranen”. Diplomarbeit. Universität Leipzig, 2009.
- [151] H. Friebolin. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [152] R. L. Vold et al. “Measurement of Spin Relaxation In Complex Systems”. In: *Journal of Chemical Physics* 48 (1968), pp. 3831–3832.
- [153] S. Meiboom and D. Gill. “Modified Spin-echo Method For Measuring Nuclear Relaxation Times”. In: *Review of Scientific Instruments* 29 (1958), pp. 688–691.
- [154] E. O. Stejskal and J. E. Tanner. “Spin Diffusion Measurements: Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient”. In: *J. Chem. Phys.* 42 (1965), pp. 288–292.
- [155] A. V. Egorov et al. “Temperature and concentration effects on Li⁺-ion hydration. A molecular dynamics simulation study”. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), pp. 3234–3242.
- [156] N. J. Tao and S. M. Lindsay. “Reorientational Relaxation of Water Molecules in LiCl Solution Studied by Depolarized Rayleigh Scattering”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 1 (1989), pp. 8709–8720.

- [157] M. Holz, S. R. Heil, and A. Sacco. “Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate H-1 NMR PFG measurements”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 2 (2000), pp. 4740–4742.
- [158] A. V. Bochkarev. “Counterion effects on the isotopic properties of the Cl⁻ and Li⁺ ions in aqueous solutions”. In: *Russian Journal of Physical Chemistry A* 82 (2008), pp. 723–727.
- [159] R. W. Gurney. *Ionic Processes In Solution*. McGraw-Hill Book Company, Inc New York, 1953.
- [160] K. Lonsdale. “The Structure of Ice”. In: *Proceedings of the Royal Society of London Series A - Mathematical and Physical Sciences* 247 (1958), pp. 424–434.
- [161] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, Oxford, 1969.
- [162] J. S. D’Arrigo. “Screening of membrane surface charges by divalent cations - an atomic representation”. In: *American Journal of Physiology - Cell Physiology* 235 (1978), pp. C109–C117.
- [163] P. Grombach et al. *Handbuch der Wasserversorgungstechnik*. Vol. 3. Auflage. Oldenbourg Industrieverlag GmbH, München, 2000.
- [164] I. Harsanyi and L. Pusztai. “On the structure of aqueous LiCl solutions”. In: *Journal of Chemical Physics* 122 (2005), pp. 124512–1–124512–6.
- [165] I. Harsanyi et al. “Neutron and X-ray diffraction measurements on highly concentrated aqueous LiCl solutions”. In: *Journal of Molecular Liquids* 165 (2012), pp. 94–100.
- [166] R. A. Robinson and R. H. Stokes. *Electrolyte Solutions*. Butterworths London, 1955.
- [167] J. O’M. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry*. Vol. 1. Plenum Press, New York, 1970.

- [168] D. Enke et al. *Characterization of Porous Solids VI - Studies in Surface Science and Catalysis*. Ed. by F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, and K. Unger J. Rouquerol. Elsevier, Amsterdam, 2002, pp. 347–354.
- [169] F. Janowski and D. Enke. *Handbook of Porous Solids*. Ed. by F. Schüth, K. S. W. Sing, and J. Weitkamp. Vol. 3. Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 1432–1542.
- [170] Quantachrome GmbH & Co. KG. (Aufgerufen: 11/2012). URL: www.quantachrome.de.
- [171] J. H. Strange, M. Rahman, and E. G. Smith. “Characterization of Porous Solids by NMR”. In: *Physical Review Letters* 71 (1993), pp. 3589–3591.
- [172] A. G. Khokhlov et al. “Characterization of pore size distribution in porous silicon by NMR cryoporosimetry and adsorption methods”. In: *Colloid Journal* 70 (2008), pp. 507–514.
- [173] A. G. Khokhlov et al. “Estimation of Pore Sizes in Porous Silicon by Scanning Electron Microscopy and NMR Cryoporometry”. In: *Journal of Surface Investigation - X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques* 2 (2008), pp. 919–922.
- [174] O. V. Petrov and I. Furo. “NMR cryoporometry: Principles, applications and potential”. In: *Progress In Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 54 (2009), pp. 97–122.
- [175] M. D. Hürlimann, L. Venkataramanan, and C. Flaum. “The diffusion-spin relaxation time distribution function as an experimental probe to characterize fluid mixtures in porous media”. In: *Journal of Chemical Physics* 117 (2002), pp. 10223–10232.
- [176] P. T. Callaghan, S. Godefroy, and B. N. Ryland. “Diffusion-relaxation correlation in simple pore structures”. In: *Journal of Magnetic Resonance* 162 (2003), pp. 320–327.
- [177] P. T. Callaghan and I. Furo. “Diffusion-diffusion correlation and exchange as a signature for local order and dynamics”. In: *Journal of Chemical Physics* 120 (2004), pp. 4032–4038.

- [178] Resonance Instruments, Inc. (Aufgerufen: 11/2012). URL: <http://www.resonanceinstruments.com/>.
- [179] K. R. Brownstein and C. E. Tarr. "Importance of Classical Diffusion In NMR studies of Water In Biological Cells". In: *Physical Review A* 19 (1979), pp. 2446–2453.
- [180] S. Beckert et al. "Concentration dependent self-diffusion of water in aqueous solutions of lithium chloride confined to porous glasses". In: *Applied Magnetic Resonance* Manuskript eingereicht (2012).
- [181] A. Lerbret et al. "Water Confined in Cylindrical Pores: A Molecular Dynamics Study RID A-5190-2009". In: *Food Biophysics* 6 (2011), pp. 233–240.
- [182] S. Babel and T. A. Kurniawan. "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review". In: *Journal of Hazardous Materials* 97 (2003), pp. 219–243.
- [183] J. Peric, M. Trgo, and N. V. Medvidovic. "Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms". In: *Water Research* 38 (2004), pp. 1893–1899.
- [184] E. Erdem, N. Karapinar, and R. Donat. "The removal of heavy metal cations by natural zeolites". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004), pp. 309–314.
- [185] S. B. Wang, H. Li, and L. Y. Xu. "Application of zeolite MCM-22 for basic dye removal from wastewater". In: *Journal of Colloid and Interface Science* 295 (2006), pp. 71–78.
- [186] A. Salem, H. Afshin, and H. Behsaz. "Removal of lead by using Raschig rings manufactured with mixture of cement kiln dust, zeolite and bentonite". In: *Journal of Hazardous Materials* 223 (2012), pp. 13–23.
- [187] B. Verbinnen et al. "Removal of Molybdate Anions from Water by Adsorption on Zeolite-Supported Magnetite". In: *Water Environment Research* 84 (2012), pp. 753–760.

- [188] M. E. Davis. “Zeolites and Molecular-sieves - Not Just Ordinary Catalysts”. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30 (1991), pp. 1675–1683.
- [189] M. D. Jia, K. V. Peinemann, and R. D. Behling. “Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation”. In: *Journal of Membrane Science* 57 (1991), pp. 289–296.
- [190] S. Li et al. “Molecular sieving in a nanoporous b-oriented pure-silica-zeolite MFI monocrystal film”. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), pp. 4122–4123.
- [191] W. H. Yuan, Y. S. Lin, and W. S. Yang. “Molecular sieving MFI-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers”. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), pp. 4776–4777.
- [192] M. A. Cambor et al. “Synthesis of a Titaniumsilicoaluminate Isomorphous to Zeolite Beta and Its Application as a Catalyst for the Selective Oxidation of Large Organic Molecules”. In: *Journal of the Chemical Society - Chemical Communications* (1992), pp. 589–590.
- [193] K. M. Reddy and C. S. Song. “Synthesis of mesoporous zeolites and their application for catalytic conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons”. In: *Catalysis Today* 31 (1996), pp. 137–144.
- [194] G. Q. Li et al. “Controlled Synthesis of Large Inner Diameter Carbon Nanotubes by Ni-Fe/Zeolite 4A Catalyst”. In: *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* 25 (2009), pp. 1330–1335.
- [195] J. Zhang et al. “Air Dehydration Membranes for Nonaqueous Lithium-Air Batteries”. In: *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), A940–A946.
- [196] W. Xiao et al. “Study on performances of ZSM-5 doped P(VDF-HFP) based composite polymer electrolyte prepared by steam bath technique”. In: *Iranian Polymer Journal* 21 (2012), pp. 481–488.

- [197] L. Cao et al. "Preparation of the novel nanocomposite Co(OH)(2)/ultra-stable Y zeolite and its application as a supercapacitor with high energy density". In: *Advanced Materials* 16 (2004), pp. 1853–1857.
- [198] W. Han, S. M. Kwan, and K. L. Yeung. "Zeolite applications in fuel cells: Water management and proton conductivity". In: *Chemical Engineering Journal* 187 (2012), pp. 367–371.
- [199] A.F. Ojo F.R. Fitch M. Bülow. "Adsorptive separation of nitrogen from other gases". Pat.
- [200] C. J. Rhodes and T. C. Dintinger. "Radiation effects on zeolite nanomaterials - some potential implications for cleaning liquid nuclear waste and for enhanced radioactive decontamination". In: *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 37 (2012), pp. 103–137.
- [201] N. R. Stuckert and R. T. Yang. "CO₂ Capture from the Atmosphere and Simultaneous Concentration Using Zeolites and Amine-Grafted SBA-15". In: *Environmental Science & Technology* 45 (2011), pp. 10257–10264.
- [202] L. F. Wang and R. T. Yang. "Hydrogen Storage Properties of Low-Silica Type X Zeolites". In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 49 (2010), pp. 3634–3641.
- [203] D.N. Theodorou J. Kärger D.M. Ruthven. *Diffusion in Nanoporous Materials*. 1th Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [204] D. Freude, A. A. Pribylov, and H. Schmiedel. "Magnetic Li resonance in dehydrated Li-A-zeolite". In: *Phys. Status Solidi B* 57 (1973), K73–K75.
- [205] G. H. Köhl. "Crystallization of low-silica faujasite (SiO₂/Al₂O₃ ∝ 2.0)". In: *Zeolites* 7 (1987), pp. 451–457.
- [206] D. Schneider et al. "O-17 DOR and other solid-state NMR studies concerning the basic properties of zeolites LSX". In: *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 35 (2009), pp. 87–92.

- [207] D. Freude et al. “Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by ^1H , ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy and diffusometry”. In: *Microporous and Mesoporous Materials* zur Veröffentlichung akzeptiert (2013).
- [208] C. Baerlocher and L.B. McCusker. “Database of Zeolite Structures of all Framework Types”. In: <http://www.iza-structure.org/databases/> (Aufgerufen: 08/2012).
- [209] Y. Nozue et al. “Insulating state and metallic phase transition of heavily sodium-doped low-silica X (LSX) zeolites”. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 73 (2012), pp. 1538–1541.
- [210] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford Univ. Press, London/New York, 1987.
- [211] J. E. Tanner. “Use of the Stimulated Echo in NMR Diffusion Studies”. In: *Journal of Chemical Physics* 52 (1970), p. 2523.
- [212] Ernst J. R., P. Reimer, and W. Heindel. *Ganzkörper-MR-Tomographie*. Vol. 2. Auflage. Thieme, Stuttgart, 2006.
- [213] M. Feuerstein and R. F. Lobo. “Characterization of Li Cations in Zeolite LiX by Solid-State NMR Spectroscopy and Neutron Diffraction”. In: *Chem. Mater.* 10 (1998), pp. 2197–2204.
- [214] A. Wozniak et al. “Water and Cation Distribution in Fully and Partially Hydrated Li-LSX Zeolite”. In: *Chem. Mater.* 20 (2008), pp. 5968–5976.
- [215] W. J. Mortier and R. A. Schoonheydt. “Surface and solid state chemistry of zeolites”. In: *Progress in Solid State Chemistry* 16 (1985), pp. 1–125.
- [216] K. Xu. “Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries”. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), pp. 4303–4417.

9 Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Ausbildung einer Hydratationshülle	8
2.2	Schematische Darstellung der Überlappung von Hydratationshüllen.	9
2.3	Stabile Formationen der Hydratationshülle des Lithium-Ions	11
2.4	Schematische Darstellung zweier möglicher Austauschprozesse	13
2.5	Mittlere Verweilzeit eines Wassermoleküls innerhalb der Hydratationshülle	14
2.6	Mittlere Verweilzeit an monovalenten Ionen	16
2.7	Schematische Darstellung der Aktivierungsenergie	19
2.8	Abhängigkeit des Faktors f vom hydrodynamischen Radius	21
2.9	Schematische Darstellung nicht-kugelförmiger Partikel	22
2.10	Schematische Darstellung des Konzepts von BOCKRIS und SALUJA	23
3.1	REM- und TEM-Aufnahmen der mesoporösen Siliziumschäume	34
3.2	^7Li PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung der freien Lithiumchlorid-Lösung und der flüssigkeitsgesättigten MCF-Partikel	35
3.3	^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfungskurven der Caesiumchlorid-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration	37
3.4	Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle im Vergleich zur Viskosität der Caesiumchlorid-Lösung	37
4.1	Abgeschmolzenes NMR-Röhrchen.	41
4.2	^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für reines Wasser in Abhängigkeit von der Gradientenamplitude	43

Abbildungsverzeichnis

4.3	^1H , ^7Li und ^{35}Cl PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung in Abhängigkeit von ausgewählten Konzentrationen	44
4.4	Selbstdiffusionskoeffizienten gemessen mit der ^1H , ^7Li und ^{35}Cl PFG NMR in Abhängigkeit von der Konzentration	45
4.5	Hydrodynamischer Radius der Lithium-Ionen.	48
4.6	Dynamische Hydratationszahlen der Lithium-Ionen	49
4.7	Hydrodynamischer Radius und dynamische Hydratationszahl der Chlorid-Ionen	51
4.8	Untere Grenze der charakteristischen Korrelationslänge des elementaren Diffusionssprungs der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshülle der Lithium-Ionen	54
5.1	Schematische Darstellung der porösen Glas-Monolithe	60
5.2	Nanoporöser Glasmonolith unmittelbar nach der Synthese und beladen mit Lithiumchlorid-Lösung	61
5.3	Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und NMR-Relaxometrie	62
5.4	Porenverteilung erhalten durch die ^1H NMR-Kryoporometrie an einem mit reinem Wasser gesättigten Glasmonolithen.	62
5.5	^1H DRCOSY und DEXSY	63
5.6	Spin-Echo-Dämpfung in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen mit ^1H PFG NMR	65
5.7	Spin-Echo-Dämpfung in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen mit ^7Li PFG NMR	65
5.8	Selbstdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Beobachtungszeit	66
5.9	Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle in den freien Lösungen und in den Poren der Glasmonolithe in Abhängigkeit von der Konzentration	68
5.10	Selbstdiffusionskoeffizienten der Lithium-Ionen in den freien Lösungen und in den Poren der Glasmonolithe in Abhängigkeit von der Konzentration	70
5.11	Elektronenmikroskopische Aufnahme der Li-LSX Kristalle	74

Abbildungsverzeichnis

5.12	Schematische Darstellung des Gerüsts und die typischen Kation-Positionen im dehydratisierten LSX	75
5.13	^1H MAS NMR-Spektrum des hydratisierten Li-LSX bei 100 °C	77
5.14	^6Li (unten) und ^7Li (oben) MAS NMR-Spektrum des hydratisierten Li-LSX bei 100 °C	77
5.15	2D ^1H MAS NMR-Austauschspektrum des hydratisierten Li-LSX	79
5.16	2D ^6Li MAS NMR-Austauschspektrum des hydratisierten Li-LSX	80
5.17	Normierte Intensität der Cross-Peaks in Abhängigkeit von der Mischzeit	81
5.18	^1H MAS PFG NMR-Signal mit zunehmender Gradientenstärke für eine Beobachtungszeit von 100 ms bei 100 °C	82
5.19	^1H PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für eine Beobachtungszeit von 2 ms bei 100 °C	84
5.20	^7Li PFG NMR Spin-Echo-Dämpfung für eine Beobachtungszeit von 2 ms bei 100 °C, 150 °C und 200 °C	84

10 Tabellenverzeichnis

2.1	Abhängigkeit des Faktors f vom hydrodynamischen Radius	20
3.1	Selbstdiffusionskoeffizienten für die freien und die durch die Poren der MCF-Partikel beeinflussten Lösungen	34
4.1	Viskositäten der Lithiumchlorid-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration	48
5.1	Parameter K und Tortuosität der Anpassung der experimentellen Daten	68
7.1	Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle, Lithium-Ionen und Chlorid-Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration	91
7.2	Hydrodynamischer Radius und dynamische Hydratationszahl der Lithium-Ionen und Chlorid-Ionen in Abhängigkeit von der Konzentration	92

11 Bibliographische Beschreibung

Steffen Beckert

NMR-Untersuchungen zur kollektiven Diffusion von Wasser und gelösten Ionen: Die dynamische Hydratationszahl und der Einfluss poröser Materialien

Universität Leipzig, Dissertation

120 S., 216 Lit., 42 Abb., 6 Tab.

Referat:

Gegenstand der Arbeit ist die Untersuchung der kollektiven Diffusion von Wasser und Ionen in wässrigen Elektrolytlösungen. Dabei wird insbesondere die Dynamik der Wassermoleküle innerhalb der Hydratationshüllen der Ionen und der Einfluss poröser Materialien untersucht. Nach einer Einführung zur Dynamik der Hydratationshülle folgen Grundlagen der NMR-Diffusometrie, welche genutzt wurde um die Selbstdiffusionskoeffizienten der Wassermoleküle und der Ionen der Lösungen zu messen. Daraus wurden die dynamischen Hydratationszahlen der Ionen bestimmt, welche die Anzahl an Wassermolekülen angeben, die durch die Diffusion des Ions in ihrer translatorischen Bewegung beeinflusst sind. Der Einfluss poröser Materialien auf die Dynamik wird am Beispiel nanoporöser Glasmonolithe und mikroporöser Li-LSX Kristalle untersucht.

12 Eigene Publikationen

Veröffentlicht und zur Veröffentlichung akzeptiert:

- D. Freude, S. Beckert, F. Stallmach, R. Kurzhals, D. Täschner, H. Toufar, J. Kärger und J. Haase, Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by ^1H , ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy and diffusometry, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, zur Veröffentlichung akzeptiert
- S. Schlayer, A. Pusch, F. Pielenz, S. Beckert, M. Peksa, C. Horch, L. Moschkowitz, W.-D. Einicke und F. Stallmach, X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC, *Materials*, 2012, 5 (4), 617-633
- S. Beckert, F. Stallmach, R. Bandari und M. R. Buchmeiser, Self-Diffusion of Polystyrene Solutions in Porous Acrylate-Based Monoliths Studied by ^1H PFG NMR, *Macromolecules*, 2010, 43 (22), 9441-9446
- S. Beckert, M. Gratz, J. Kullmann, D. Enke und F. Stallmach, Concentration dependent self-diffusion of water in aqueous solutions of lithium chloride confined to porous glasses, *Applied Magnetic Resonance*, 2013, 44 (4), 827-836
- S. Beckert und F. Stallmach, Water dynamics of LiCl solutions confined in nanopores, *Diffusion Fundamentals 18*, 2013, 13, 1-4

Manuskript eingereicht und in Vorbereitung:

- S. Beckert, P. Donkers, F. Stallmach, L. Pel, Water mobility in hydrates of MgSO_4 , in Vorbereitung
- S. Beckert, F. Stallmach, J. Kärger, Diffusion barriers in hydrated Li-LSX crystals, in Vorbereitung

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle die Möglichkeit nutzen, den Menschen zu danken, welche mich unterstützt haben diese Dissertation anzufertigen.

Ich danke PD Dr. Frank Stallmach für die stets gute Betreuung und die unzähligen, konstruktiven Diskussionen und Hinweise. Ich danke ihm auch für das entgegengebrachte Vertrauen, so dass ich eine eigenständige Forschung betreiben konnte.

Meinem guten Freund Alexander Arndt und meiner geliebten Partnerin Claudia Patz danke ich für das Korrekturlesen des Manuskripts der Dissertation und meinem Freund und Arbeitskollegen Mikuláš Peksa für stets interessante und kritische Diskussionen sowie den Messungen zur Viskosität der Lösungen.

Der Bibliothekarin Irmtraut Zetzsche danke ich für ihre stetige Bemühtheit und Freundlichkeit. Dem Techniker Stefan Schlayer danke ich für die Instandhaltung und dem Sicherstellen der Funktionalität der Spektrometer.

Dank gilt auch Jens Kullmann, Prof. Dr. Dirk Enke und Prof. Dr. Freude für die enge Zusammenarbeit und die Bereitstellung der porösen Materialien.

Dem IRTG „Diffusion in porous materials“ (GK 1056/2) danke ich für die finanzielle Unterstützung.