

Mechanische und elektrische Eigenschaften von Ionenleitern

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Simon Ahlmann

geboren am 22.09.1990 in Kleve

Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

Dortmund, Oktober 2022

Der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften vorgelegte Dissertation.

Gutachter:

Prof. Dr. Roland Böhmer

Prof. Dr. Carsten Westphal

Vorsitzende der Prüfungskommission:

JProf. Dr. Wolfram Helml

Vertreter der wissenschaftlichen Mitarbeiter*innen:

Dr. Tim Ruhe

Datum der mündlichen Prüfung:

16.01.2023

Abstract

The current global interest in energy storage has triggered the development of new composite materials and, consequently, new methodologies for manufacturing and testing these products. In the energy storage research field their mechanical behavior is less investigated, despite of their high both fundamental and technological relevance. To assess the interplay between charge and mass transport, this thesis focusses on a large variety of electrolytes using shear rheology and dielectric spectroscopy as examination methods. Tailoring the mechanical behavior of these materials, this work investigates the impact of their local and macroscopic viscoelasticity on their conductivity, with the ultimate goal of finding new recipes for improving the latter. Our investigations from a series of mixtures with an ionic liquid and a dipolar one shows an unusual shifting in the coupling between the mechanical and conductivity processes. A survey of ionogels demonstrate that the interaction of charge carriers with their gel-like matrix can affect conductivity even in the presence of a strong dynamical disparity between its macroscopic mechanical and electrical parameters. Finally, comparing ionic and proton conductors, it is shown that this decoupling significantly enhances the conductivity in acid hydrates. Our results and their analysis show that enhancing the degree of decoupling between the mechanical and electrical degrees of freedom, combined with a reduction of charge correlations in highly concentrated electrolytes are essential for the development of the next generation of energy storage materials.

Kurzfassung

Das derzeitige weltweite Interesse an der Energiespeicherung hat zur Entwicklung neuer Verbundwerkstoffe und folglich zu neuen Methoden für die Herstellung und Prüfung dieser Produkte geführt. In der Energiespeicherforschung wird das mechanische Verhalten jedoch weniger untersucht, obwohl es sowohl von grundlegender als auch technologischer Bedeutung ist. Um das Zusammenspiel von Ladungs- und Massentransport zu bewerten, konzentriert sich diese Arbeit auf eine Vielzahl von Elektrolyten, wobei Scherrheologie und dielektrische Spektroskopie als Untersuchungsmethoden eingesetzt werden. Indem wir das mechanische Verhalten dieser Materialien anpassen, untersuchen wir den Einfluss ihrer lokalen und makroskopischen Viskoelastizität auf ihre Leitfähigkeit, mit dem Ziel, neue Ansätze zur Verbesserung der Leitfähigkeit zu finden. Unsere Untersuchungen an einer Reihe von Mischungen mit einer ionischen und einer dipolaren Flüssigkeit zeigen eine ungewöhnliche Verschiebung in der Kopplung zwischen mechanischem und Leitfähigkeits-Prozess. Eine Untersuchung von Ionengelen zeigt, dass die Wechselwirkung von Ladungsträgern mit ihrer gelartigen Matrix die Leitfähigkeit auch dann beeinflussen kann, wenn eine starke dynamische Diskrepanz zwischen den makroskopischen mechanischen und elektrischen Parametern besteht. Schließlich wird durch den Vergleich von Ionen- und Protonenleitern gezeigt, dass diese Entkopplung die Leitfähigkeit in Säurehydraten signifikant erhöht. Unsere Ergebnisse und deren Analysen zeigen, dass die Verbesserung des Entkopplungsgrades zwischen den mechanischen und elektrischen Freiheitsgraden in Verbindung mit einer Reduzierung der Ladungskorrelationen in hochkonzentrierten Elektrolyten für die Entwicklung der nächsten Generation von Energiespeichermaterialien von essentieller Bedeutung ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielsetzung	1
2	Phänomenologie, Modelle und Messmethoden	4
2.1	Einführung	4
2.2	Das Glasübergangsphänomen	5
2.3	Transportphänomene in nicht-kristallinen Materialien	8
2.3.1	Massetransport	8
2.3.2	Ionentransport	11
2.4	Grundlagen und Funktionsweise der dielektrischen Spektroskopie	15
2.4.1	Dielektrisches Spektrometer	19
2.5	Grundlagen und Funktionsweise der rheologischen Spektroskopie, sowie Aufbau des MCR502 Rheometers	21
2.6	Übersicht zur Rheologie und dielektrischen Spektroskopie	28
2.7	Anmerkungen zur Datenauswertung	32
2.7.1	Regressionen und modellfreie Analyse der Relaxationszeit	32
2.7.2	Zeit-/Frequenz-Temperatur-Superposition	32
3	Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen	35
3.1	Generische dielektrische Antwort der Säurehydrate	37
3.2	Isotopeneffekt	42
3.3	Phosphorsäure-Hydrate als Modellsysteme für Protonentransport	46
3.4	Schwefelsäure-Tetrahydrat als Modellsystem für Vehikulartransport	52
3.5	Mischungen von Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Hydraten	54
3.6	Vergleich dynamischer Eigenschaften von Phosphorsäure-Hydraten, sowie rheologisch und dielektrisch ermittelte Glasübergänge	59
3.7	Fazit	62
4	Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten	65
4.1	Experimentelle Details und Probenpräparation	66
4.2	Konzentrationsabhängigkeit der viskoelastischen Spektralform	67
4.3	Evaluation der Vorhersage des Shoving-Modells	75
4.4	Verbindung mikroskopischer und makroskopischer Fließeigenschaften	79
4.5	Strukturelle Dynamik	81
4.6	Vergleich von dielektrischen Antworten mit hydrodynamischen Aspekten	85
4.7	Fazit	91

5	Ionische Flüssigkeiten in einer festen Matrix - Ionogele	93
5.1	Reines [BMIM][DCA]	93
5.2	Mischung von [BMIM][DCA] und Wasser	98
5.3	Ionogele	102
5.3.1	Herstellung von Ionogelen	102
5.3.2	Wirkung von Gelbildnern auf Mischungen aus [BMIM][DCA] und Wasser	104
5.3.3	Einfluss von physikalischen Faktoren	105
5.3.3.1	Zeit zwischen Herstellung und Messung	105
5.3.3.2	Anlegen einer elektrischen Spannung	109
5.3.3.3	Temperaturvariation	111
5.4	Fazit	116
6	Zusammenfassung	118
7	Anhang	121
7.1	Zu Kapitel 3:	121
7.1.1	Anmerkungen zur Probenpräparation:	121
7.2	Zu Kapitel 4:	122
7.2.1	Anmerkung zu der Probenpräparation:	122
7.2.2	Ergänzende Messdaten:	122
7.3	zu Kapitel 5:	123
7.3.1	Anmerkungen zur Probenpräparation:	123
7.4	Herstellerangaben und Technische Zeichnungen:	124

1 Einführung und Zielsetzung

In Anbetracht des derzeitigen Anstiegs des Stromverbrauchs ist es ein wichtiges Ziel der modernen Wissenschaft, neue Wege für eine effiziente und nachhaltige Energieversorgung zu finden. Dies kann durch die Suche nach Alternativen für erneuerbare Energie, Energiespeicherung, Stromnetze/Leitungen, neuartige Materialien, Rohstoffversorgungen usw. erreicht werden. Daher werden große Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen unternommen, um technologische Fragen von globaler Bedeutung zu klären, die mit diesem Thema zusammenhängen.

Im Bereich der Energiespeicherung gibt es beispielsweise die Problematik, dass Akkumulatoren flüssige Elektrolyte enthalten. Diese sind anfällig dafür auszulaufen, haben eine hohe Reaktivität mit Luftkomponenten und weisen in einigen Fällen einen erhöhten Dampfdruck auf [1]. Solche Nachteile können bei einer Vielzahl von Anwendungen, von Handybatterien bis hin zu Elektrofahrzeugen, zu Sicherheitsrisiken führen. In Kontrast zu flüssigen Elektrolyten, bieten feste Elektrolyte die Möglichkeit diese Probleme zu reduzieren [2]. Allerdings leiden feste Elektrolyte üblicherweise unter reduzierter Leitfähigkeit, was deutliche Einschränkungen für Batterien mit hoher Energie- und Leistungsdichte nach sich zieht. Die reduzierte Leitfähigkeit ist darauf zurückzuführen, dass bei den meisten Elektrolyten eine Kopplung zwischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften besteht [3]. Diese Situation verändert sich neuerdings dadurch, dass Elektrolyte entwickelt werden, in welchen der (mechanische) Massefluss und der Ladungstransport dynamisch voneinander entkoppelt sind. Das Verstehen und nachfolgend das Ausnutzen der physikalischen Mechanismen, die das Ausmaß dieser Entkopplung bestimmen, ist ein Schlüssel zur Entwicklung von neuartigen Materialien, die im Energiesektor oder in anderen Bereichen eingesetzt werden sollen.

Das übergeordnete Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von Zusammenhängen zwischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Elektrolyten mit unterschiedlichen strukturellen Kompositionen. Der Fokus liegt auf der Untersuchung der Antwortfunktionen der oszillierenden Scherrheologie und der dielektrischen Spektroskopie.

Da Entkopplungsphänomene nach bisherigen Berichten üblicherweise dann auftreten, wenn die mechanischen Freiheitsgrade relativ langsam sind, wird sich diese Arbeit auf Elektrolyte konzentrieren, die bei Raumtemperatur flüssig sind und bei Abkühlung die Kristallisation umgehen und ihren Glaszustand (strukturelle Relaxationszeit unterhalb von 100 s) erreichen können. Auf diese Weise kann die Entwicklung ihrer Dynamik in einem breiten Temperaturbereich beobachtet werden, in dem ihre amorphe Struktur im viskosen Zustand erhalten bleibt und schließlich im Glaszustand eingefroren wird.

1 Einführung und Zielsetzung

Über den genannten Fall der leitfähigen Materialien hinaus kann ein Verständnis der Mechanismen von Entkopplungen ein Vorteil für eine breite Reichweite von Technologien sein. Dies inkludiert z.B. die Pharmazie [4], die Kommunikationstechnik [5] und optische Speichermedien [5].

Im Folgenden wird ein Überblick über die Struktur der Arbeit gegeben.

Um einen Einblick in alle notwendigen Methoden, Phänomene, Modelle und mehr zu erhalten, werden in Kapitel 2 Glasübergangsphänomen und Teilchendynamiken besprochen. Weiterhin werden Grundlagen des Masse- und Ionentransports behandelt. In diesem Zusammenhang wird auf molekulare Diffusion und das Random-Barrier-Modell (RBM), welches Ladungsbewegungen in einer zufälligen Energielandschaft umschreibt, näher eingegangen. Neben diesen allgemeinen Inhalten werden konkreter die Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie und der Rheologie, als verwendete Methoden, erläutert. Dabei werden einige Grundlagen, der prinzipielle experimentelle Aufbau, Modelle und die Funktionsweise beider Spektroskopiearten geklärt. Für diese beiden Methoden wird noch eine kleine vergleichende Übersicht gegeben. Zuletzt wird auf die Datenauswertung hinsichtlich Relaxationszeit-Bestimmung und der sogenannten Frequenz-Temperatur-Superposition eingegangen.

In Kapitel 3 wird auf experimentell untersuchte Systeme eingegangen, zunächst auf die Säurehydrate, die eine spezielle Form der Elektrolyte darstellen. Säuren sind weitverbreitete und in der Industrie hoch relevante Substanzen [6,7]. Anfangs wird auf bereits bekannte Säurehydratsysteme fokussiert, welche in der Literatur [8,9] mit dielektrischer Spektroskopie gemessen wurden. Weiterhin werden Hydrate mit unterschiedlich enthaltenen Isotopen von Schwefelsäure und Phosphorsäure rheologisch untersucht. Diese werden mit vorhandenen und/oder selbst gemessenen dielektrischen Daten verglichen und hieraus Erkenntnisse gezogen.

Zuletzt wird auf Mischungen der teilweise sehr unterschiedlichen Säurehydrate eingegangen. Durch die Betrachtung dieser Systeme sollen folgende Fragen beantwortet werden: Funktionieren theoretische und phänomenologische Konzepte, welche für typische Ionenleiter konzipiert wurden auch hier? Ist ein Isotopeneffekt in den rheologischen und dielektrischen Daten erkennbar? Hierdurch könnten möglicherweise verschiedene Ladungstransportmechanismen differenziert und untersucht werden.

In Kapitel 4 wird eine Konzentrationsreihe aus einer ionischen Flüssigkeit (1-Butylpyridinium Tetrafluoroborat, [BPy_r][BF₄]) und einer Flüssigkeit bestehend aus Molekülen mit großem Dipolmoment (Propylencarbonat, PC) hergestellt. Es sollen die Aspekte der Translation und Rotation der Moleküle einer solchen Mischung durch das Anlegen eines elektrischen Feldes erforscht werden. Ein ähnliches System, zu der Mischung aus [BPy_r][BF₄] und PC, stellen dotierte plastische Kristalle dar, welche ebenfalls ein reorientierendes dipolares mit ein translatives Ionenleitersystem verbinden. In plastischen Kristallen konnten sehr hohe Leitfähigkeiten beobachtet werden [10], welche aufgrund einer eingeschränkten Bewegungsrichtung des Ladungstransports zustande kommen [11,12]. Dieser Mechanismus wird als Drehtürmechanismus bezeichnet [11,12]. In dieser Arbeit wird eine Konzentrationsreihe der rheologischen Spektralformen von PC und [BPy_r][BF₄] betrachtet und miteinander verglichen. Hierfür werden Cole-Davidson Regressionen, das Random-Barrier-Modell und Normierungsmethoden verwendet.

Anhand dieser Konzentrationsreihe wird das Shoving-Model evaluiert und mit dielektrischen Vergleichsdaten der hydrodynamische Radius der mobilen Teilchen ermittelt.

Eine Vielzahl von Arbeiten behandelt neuartige Elektrolyte, welche mechanisch fest und dennoch sehr leitfähig sind. Hierfür werden beispielsweise ionische Flüssigkeiten in situ mit Glas [13] oder alternativ mit Gelatine [14] zu sogenannte Ionogelen verarbeitet.

Zur Untersuchung dieser Materialien werden in Kapitel 5 mithilfe der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ([BMIM][DCA]) zwei unterschiedliche Ionogele hergestellt: einerseits mit dem Gelbildner Gelatine, andererseits mit κ -Carrageen. Bei diesen Ionogelen wird eine ionische Flüssigkeit in eine Gel-Matrix eingebracht, was makroskopisch zu einer mechanischen Verfestigung der Probe führt und zusätzlich gute Leitfähigkeiten liefern soll.

Dafür wird in Kapitel 5 zunächst die ionische Flüssigkeit alleine betrachtet und nachfolgend die Wirkung von Gelbildnern behandelt. Dabei werden physikalische Variablen wie Lagerungszeit, Spannung, Temperatur, Dynamik und Relaxationszeit untersucht.

Zum Schluss wird in Kapitel 6 eine Zusammenfassung dieser Arbeit und deren Erkenntnisse gegeben.

2 Phänomenologie, Modelle und Messmethoden

2.1 Einführung

Um die in späteren Kapiteln dieser Arbeit auftretenden Spektralformen beispielsweise die strukturelle Frequenzdynamik beschreiben zu können, werden empirische Verteilungsfunktionen wie diejenigen nach Havriliak-Negami (HN) oder Cole-Davidson (CD) (Kap. 2.2 und 2.7) behandelt. Mithilfe der Parametrisierung der charakteristischen Relaxationspeaks können materialspezifische strukturelle Relaxationszeiten in Abhängigkeit der Temperatur ermittelt werden. Um diese Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, werden die empirische Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (Kap. 2.2 und 2.7) und die Arrhenius-Funktion (Kap. 2.2 und 2.7) benutzt. Ungeordnete Systeme können sich mit abnehmender Temperatur ordnen und somit eine kristalline Phase annehmen. Eine Kristallisation ist jedoch nicht zwingend. So ist es möglich, dass sich die Dynamik eines ungeordneten Systems bei Abkühlung lediglich verlangsamt und diese Systeme die ungeordnete Struktur beibehalten. Die sich in diesem Fall ergebenden Festkörper werden unterhalb einer Relaxationszeitskala von ungefähr 100 s als Glas bezeichnet. In Kapitel 2.2 wird ausführlicher auf das Glasübergangsphänomen eingegangen.

Darüber hinaus werden Modelle zur mikroskopischen Beschreibung diverser Transporteigenschaften behandelt. Darunter befinden sich das Random-Barrier-Modell (RBM) (Kap. 2.3.2) und das Shoving-Modell (Kap. 2.2). Das RBM wird hier im Zusammenhang mit der Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit sowie der Fluidität verwendet, um deren Verhalten zu beschreiben. Das Shoving-Modell wird für die Beschreibung der Dynamik von Teilchen in ungeordneten Systemen verwendet.

In dieser Arbeit werden die dielektrische und rheologische Spektroskopie als Untersuchungsmethode angewendet. Die dielektrische Spektroskopie erfasst die dielektrischen Eigenschaften eines Materials, wohingegen die Rheologie das Verformungs- und Fließverhalten erfasst. Bei der rheologischen Spektroskopie handelt es sich um ein mechanisches Verfahren, welches letztlich den Impulstransport eines Materials misst. Die dielektrische Spektroskopie untersucht ein Dielektrikum mithilfe von elektrischen Feldern, indem sie die Reorientierung von Dipolmomenten und den Ladungstransport erfasst.

In Kapitel 2.4 und 2.5 werden grundlegende Herleitungen und Gleichungen zu diesen Messmethoden behandelt. Weiterhin werden in diesem Kontext verschiedene Darstellungsformen und die beiden Standard-Relaxationsmodelle nach Maxwell und Debye erläutert.

Im letzten Abschnitt 2.7 werden für die Datenauswertung benötigte Methoden erklärt.

2.2 Das Glasübergangsphänomen

Flüssigkeiten haben im Gegensatz zu Kristallen keine Fernordnung, aber eine kurzreichweitige Ordnung. Die Moleküle einer Flüssigkeit bewegen sich in einer zufälligen Potentiallandschaft, wodurch eine Fernordnung unterbunden wird. Ein Glas kann als ein Festkörper mit mikroskopisch unregelmäßiger Struktur oder als eine Flüssigkeit mit unendlicher Viskosität interpretiert werden.

Innerhalb der thermodynamischen Beschreibung solcher Systeme können thermodynamische Potentiale aus makroskopischen Observablen bzw. Zustandsgrößen, wie der Temperatur T oder dem Druck p , konstruiert werden [16, S. 149ff].

Das System strebt zum thermodynamischen Gleichgewichtszustand, der im Potentialminimum liegt. Externe Störungen und Fluktuationen können ein isoliertes System in einen Nichtgleichgewichtszustand versetzen. Die mittlere benötigte Zeit, um zurück in den stationären Gleichgewichtszustand zu relaxieren, wird als Relaxationszeit τ_{Rel} bezeichnet [16, S. 150f, 248f].

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt findet bei Abkühlung unter die kritische Temperatur ein Phasenübergang in eine feste Phase statt. Beim Herunterkühlen einer Flüssigkeit werden sich zunächst Kristallisationskeime ausbilden. Entscheidend dafür, ob eine Flüssigkeit zu einem Glas oder einem Kristall erstarrt, ist die Nukleationswahrscheinlichkeit. Wenn die Kühlrate sehr hoch ist und somit die Flüssigkeit schnell heruntergekühlt wird, ist die Wahrscheinlichkeit zur Kristallisation typischerweise geringer [17]. Stattdessen wird ein metastabiler Zustand erreicht, der in einem Relaxationszeitbereich zwischen dem Glasübergang und der kritischen Temperatur als unterkühlte Flüssigkeit und bei noch höheren Relaxationszeiten als Glas bezeichnet wird. Innerhalb des metastabilen Zustandes können bei weiterer Abkühlung der metastabile Gleichgewichtswert des Volumens und der freien Enthalpie nahezu nicht weiter abnehmen. Die Volumen/Enthalpie Abnahme vor diesem Temperaturbereich geschieht auch nicht instantan, sondern kontinuierlich [18, Kap. 2]. Die charakteristische Zeit für diesen Gleichgewichtsprozess hängt von der Viskosität ab. Eine Veranschaulichung ist in Abbildung 2.2(a) zu sehen, wo die Entropie S beziehungsweise das Volumen V gegen die Temperatur T aufgetragen ist.

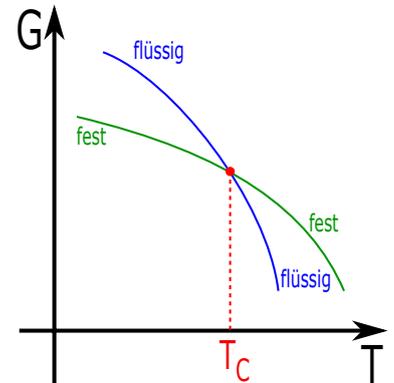


Abb. 2.1: Gibbsche Energie G gegen die Temperatur T aufgetragen. Unterhalb der kritischen Temperatur T_C (häufig auch Schmelztemperatur genannt) ist die feste Phase energetisch günstiger. Bei höheren Temperaturen die flüssige Phase [15, S. 286].

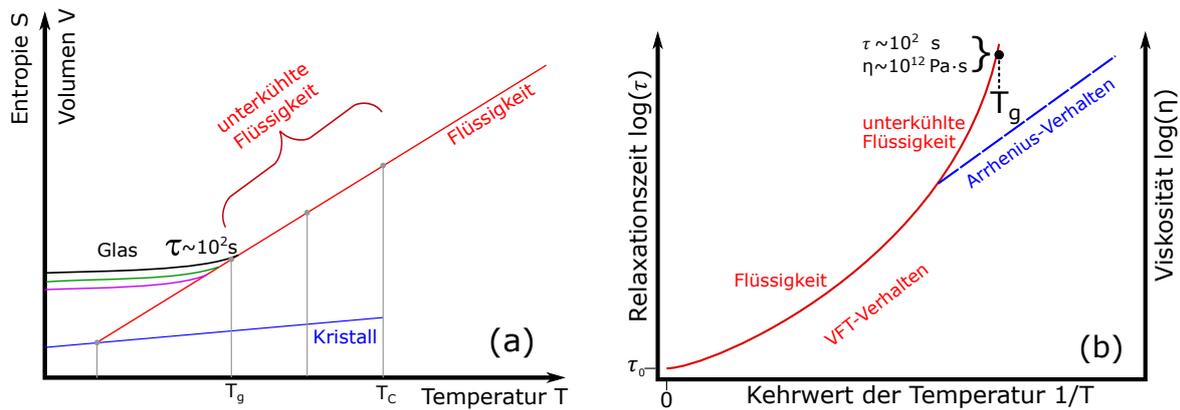


Abb. 2.2: (a) Temperaturabhängigkeit der Entropie und des Volumens. Die Farben im Glasbereich stellen verschiedene Gläser dar, welche sich bei unterschiedlichen Kühlraten bilden. Dabei bildet sich der Glaszustand mit der Farbe Lila bei geringerer Kühlrate, während Schwarz bei größeren Kühlraten gebildet wird. Das Bild ist dem aus Quelle [19, S. 3] nachempfunden.

(b) Exemplarischer Kurvenverlauf eines Arrhenius-Verhaltens (siehe (2.1)) und mit einem Verhalten, das durch die Vogel-Fulcher-Tammann Gleichung (VFT) beschrieben wird (siehe Gleichung (2.2)). Während das Arrhenius-Verhalten aufgrund der konstanten Aktivierungsenergie E_α hier eine konstante Steigung beschreibt, zeigt das VFT-Verhalten durch die temperaturabhängige Aktivierungsenergie einen gekrümmten Verlauf.

In Abbildung 2.2(a) wird deutlich, dass bei Abkühlung die Entropie der flüssigen Phase näherungsweise linear abnimmt. Unterhalb der kritischen Temperatur T_C besteht eine Wahrscheinlichkeit einer Kristallausbildung, die höher ist wenn die Kühlrate gering ist. Das sorgt für eine Neuordnung der Teilchen in eine streng geordnete Struktur, womit eine Verringerung der Entropie und des Volumens einhergeht.

Im Fall ausreichend großer Kühlraten wird eine Kristallausbildung oft unterbunden. Stattdessen wird eine unterkühlte Flüssigkeit, welche in ein Glas übergeht, beobachtet. Dabei ist aufgrund der ungeordneten Struktur eine erhöhte Entropie bzw. erhöhtes Volumen gegenüber dem Kristallzustand zu sehen, welches sich im Glasbereich gegenüber der unterkühlten Flüssigkeit kaum verringert [17]. Das bedeutet, dass ungeordnete Phase erhalten bleibt und die strukturellen Änderungen zwischen einer Flüssigkeit und einem Glas sehr gering sind, auch wenn sich die Dynamik über mehrere Dekaden verändert.

In Abbildung 2.2(b) ist der Logarithmus der Relaxationszeit τ bzw. äquivalent die Viskosität η gegen die inverse Temperatur $1/T$ aufgetragen. Dies wird als Arrhenius-Diagramm bezeichnet. Der flüssige Bereich liegt bei Temperaturen oberhalb von T_C , also links im Diagramm.

In einigen Fällen kann bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur ein Arrhenius-Verhalten beobachtet werden, welches mit

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (2.1)$$

beschrieben wird. In Kristallen ist die Aktivierungsenergie E_a konstant. Der Grenzwert bei unendlichen hohen inversen Temperaturen $\lim_{T \rightarrow \infty} 1/T \rightarrow 0 \text{ K}^{-1}$ wird mit τ_0 bezeichnet. Dabei ist τ_0 bekannt aus der kondensierten Materie und liegt in der Größenordnung von inverse Phononenfrequenz ($\tau_{\text{Phonon}} \approx 10^{-13} \text{ s}$). Ferner ist in der Gleichung die Boltzmann-Konstante k_B enthalten. Wird $\ln(\tau)$ gegen $1/T$ aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung proportional zu E_a ist. In Abbildung 2.2(b) stellt die rote Kurve ausgehend von $1/T \rightarrow 0 \text{ K}^{-1}$ bis zu dem Kreuzpunkt mit dem Arrhenius-Verhalten T_C eine Flüssigkeit dar. Dort ist in blau das mögliche typische Arrhenius-Verhalten im Kristallzustand dargestellt. Entsprechend ist der rote Pfad im gleichen Temperaturbereich einer unterkühlten Flüssigkeit zuzuordnen. Die unterkühlte Flüssigkeit wird unterhalb der Temperatur T_g als Glas bezeichnet. Die Temperatur T_g ist über die Relaxationszeit τ (zwischen 10^2 s bzw. 10^3 s) oder äquivalent über die untere Grenze der Viskosität $\eta = 10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ definiert.

In Flüssigkeiten ist die Aktivierungsenergie nicht konstant, sondern temperaturabhängig. Daher gilt die Gleichung (2.1) allgemein nicht und es wird typischerweise die empirische Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{R(T - T_{\text{VFT}})}\right) \quad (2.2)$$

verwendet. Eine Visualisierung ist als rote Kurve in Abbildung 2.2(b) dargestellt.

Ein Modell mit einer mikroskopischen Beschreibung von Diffusionseigenschaften in amorphen Strukturen ist das Shoving-Modell [20]. Das Shoving-Modell nimmt an, dass die Moleküle einer Flüssigkeit sich in einer Energielandschaft befinden, wobei die Energielandschaft aus den Potentialen der umliegenden Moleküle besteht. Ferner stellt die Aktivierungsenergie E_a die Energie dar, welche Moleküle zum Wegschieben umliegender Moleküle benötigen, um sich zu repositionieren. Die Repositionierung führt zu einer molekularen um Ordnung [21].

Damit nun ein Fließgeschehen in Form des Wegschiebens von Atomen/Molekülen stattfinden kann, muss in dem umliegenden Gebiet eine kurze Neuordnung des Volumens geschehen. Diese tritt aufgrund von thermischen Fluktuationen auf. Dabei wird im Shoving-Modell die Aktivierungsenergie E_a über das instantane Schermodul $G_\infty(T) = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G(T)$ beschrieben. Auf $G_\infty(T)$ wird in Kapitel 2.5 näher eingegangen. Die Energie E_a ist hauptsächlich im Bereich des Fließereignisses relevant und hängt mit der Energie einer elastischen Scherung zusammen.

Das des Shoving-Modell liefert den Ausdruck [22]

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{V_C \cdot G_\infty(T)}{k_B T} \right]. \quad (2.3)$$

Dabei stellen τ die Relaxationszeit, V_C ein charakteristisches/molekulares Volumen und $V_C \cdot G_\infty(T) = E_a$ die Energiebarriere dar, welche sich als reversible elastische Arbeit durch das „Wegschaufeln“ der umliegenden Teilchen ergibt.

2.3 Transportphänomene in nicht-kristallinen Materialien

2.3.1 Massetransport

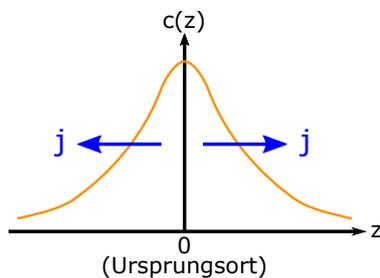


Abb. 2.3: Räumliches Konzentrationsgefälle $c(z)$. Am Ursprungsort ist der Anfangspunkt des Konzentrationsgefälles in einer Flüssigkeit. Die Stromdichte j gibt die zeitliche Veränderung der Konzentrationsverteilung an.

Der Massetransport ist essentiell für eine große Variation und Komplexität von alltäglichen Effekten, Phänomenen und Anwendungen. Beispielsweise ist der Transport durch Membranen eine Konsequenz von Diffusion. Dieser Transport wird in allen Organismen benötigt, um Leben erhalten zu können. Bei der Diffusion handelt es sich um einen statistischen Prozess, der eine zufällige Bewegung von Atomen/Molekülen involviert und ohne äußere Einwirkung ablaufen kann. Dies kann sowohl makroskopisch als auch mikroskopisch beschrieben werden. Hier soll zunächst auf die makroskopische Beschreibung eingegangen werden. Die makroskopische Beschreibung gilt allgemein für Transportphänomene, wie Wärmetransport, elektrischen Transport und Massetransport. Ein gängiges und einfaches Beispiel hierfür ist die Diffusion eines Tintentropfens in einem Wasserbehälter [23].

Dabei führt ein räumlicher Gradient der Konzentration c zu einer Stromdichte \vec{j} (Teilchen pro Zeiteinheit und Fläche) mit der Diffusionskonstante D (Fläche pro Zeit)

$$-D \vec{\nabla} \cdot \vec{c} = \vec{j}. \quad (2.4)$$

Die zeitliche Konzentrationsänderung und die Divergenz der Flussdichte sind über die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = D \nabla^2 c \quad (2.5)$$

verknüpft. Hierbei geht die Annahme ein, dass D räumlich konstant ist. Als Lösungsansatz in einer Dimension kann der Gauß-Propagator [24]

$$c(z, t) = \frac{1}{\sigma(t)\sqrt{2\pi}} \exp \left(\frac{-z^2}{(2\sigma t)^2} \right) \quad (2.6)$$

verwendet werden. Hierbei ist $c(z, t)$ die Wahrscheinlichkeitsdichte ein Teilchen zur Zeit t am Ort z zu finden, falls es bei $t = 0$ im Koordinatenursprung lokalisiert war. $\sigma^2(t)$ ist hierbei die Varianz, welche zeitlich abhängig ist. Mithilfe der Gleichung 2.6 ergibt sich ein zeitabhängiges Konzentrationsprofil, dass in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Aus Gleichung (2.4) ergibt sich in einer Dimension ein Zusammenhang zur Stromdichte

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (2.7)$$

welcher auch als erstes Ficksche Gesetz [25, S. 248] bekannt ist. Aus Gleichung (2.5) ergibt sich

$$\frac{d^2}{dz^2} c = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} \quad (2.8)$$

das zweite Ficksche Gesetz [25, S. 248].

Aufgrund der Symmetrie des Gauß-Operators (2.6) ist der Mittelwert $\langle z \rangle = 0$ (siehe Gl. 2.9a). Anders sieht es für die mittlere quadratische Verschiebung $\langle z^2 \rangle$ aus. Es ergibt sich

$$\langle z \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} z c(z, t) dz}{\int_{-\infty}^{\infty} c(z, t) dz} = 0, \quad (2.9a)$$

$$\langle z^2 \rangle(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} z^2 c(z, t) dz}{\int_{-\infty}^{\infty} c(z, t) dz} = 2Dt. \quad (2.9b)$$

Der Diffusionskoeffizient lässt sich damit und laut der Einstein-Smoluchowski-Gleichung [25, S. 255] als

$$\left. \begin{aligned} D &= \frac{\langle z^2 \rangle}{2t} && \text{in 1 Dimension} \\ D &= \frac{\langle r^2 \rangle}{2t} = \frac{\langle z^2 \rangle}{6t} && \text{in 3 Dimensionen} \end{aligned} \right\} \text{Einstein-Smoluchowski-Gleichungen} \quad (2.10)$$

beschreiben. Der dreidimensionale Fall lässt sich analog wie der eindimensionale herleiten.

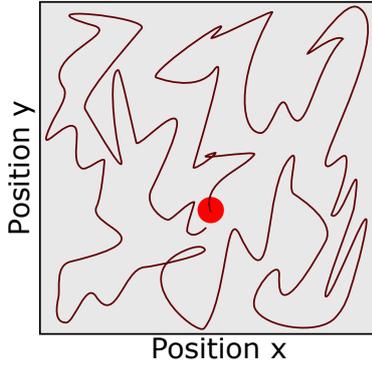


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines 2D-Random-Walks eines Teilchens.

Für die mikroskopische Beschreibung einer Flüssigkeit wird ein einzelnes Teilchen in einer Potentiallandschaft betrachtet, welches einen Random-Walk [25, S. 255] durchführt, wie in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Für den hier angenommenen Fall eines nicht vorhandenen Konzentrationsgefälles ($\vec{\nabla}c = 0$), ergibt sich die Brownsche Bewegung [25, S. 254f und 919].

Der Random-Walk ergibt sich aus einer schnell fluktuierenden Zufallskraft F_{Fluk} , welche in der Langevin Bewegungsgleichung (2.11) [26] enthalten ist

$$m \frac{dv}{dt} = F_{\text{Ext}} + F_{\eta} + F_{\text{Fluk}}. \quad (2.11)$$

Dabei stellt m die Masse des Teilchens, v dessen Geschwindigkeit und $F_{\eta} = \xi v$ die Reibungskraft mit der Reibungskonstante ξ dar. Die Reibungskraft \vec{F}_{η} ist entgegengesetzt und proportional zur Teilchengeschwindigkeit \vec{v} . Die Reibungskonstante ist im Wesentlichen von der Form des Teilchens abhängig. Weiterhin tritt eine externe Kraft F_{Ext} auf, welche an dieser Stelle vernachlässigt werden soll und beispielsweise die Kraftwirkung eines elektrischen Feldes oder der Schwerkraft darstellen könnte. Die statistische fluktuierende Kraft F_{Fluk} ist beispielsweise von Kolloiden bekannt [27] und beträgt im zeitlichen Mittel ebenfalls 0, da sie mit gleicher Wahrscheinlichkeit in alle Richtungen wirken kann.

Beim Lösen der Bewegungsgleichung ergeben sich zwei Grenzfälle. Für $t \ll \tau_D$ der diffusiven Gleichgewichtszeit (Dämpfungszeit) $\tau_D = m/\xi$ ergibt sich für die mittlere quadratische Verschiebung des Teilchens die ballistische Bewegung [28]

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3k_B T}{m} t^2 \quad (2.12)$$

bei welcher eine Proportionalität zu t^2 beobachtet werden kann. Der Proportionalitätsfaktor $3k_B T/m$ ist identisch zu der mittleren quadratischen Geschwindigkeit eines freien Gases. Daraus folgt, dass sich die Flüssigkeit auf kurzen Zeitskalen wie ein freies Gas verhält.

Für $t \gg \tau_D$ ergibt sich eine diffusive Bewegung [29, Kap. 1].

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6k_B T}{\xi} t \quad (2.13)$$

Bislang haben wir noch keine Verbindung zwischen der Diffusion und der rheologisch messbaren Viskosität gezeigt. Wenn nun angenommen wird, dass die Teilchen eine Beweglichkeit μ_m haben und als Kugeln mit Radius R angenähert werden können, kann das Stokes Gesetz [25, Kapitel 3.5.2]

$$\mu_m = \frac{1}{\xi} = \frac{1}{6\pi\eta R} \quad (2.14)$$

verwendet werden. Die Beweglichkeit eines Teilchens μ_m stellt ein Gleichgewicht zwischen einer externen beschleunigenden Kraft und einer entgegengesetzten Reibungskraft dar. Die Viskosität η kann direkt mithilfe der Rheologie gemessen werden. Mit der Einstein-Gleichung $D = \mu k_B T$ [25, S.256] ergibt sich die Stokes-Einstein-Gleichung [30]

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}. \quad (2.15)$$

Der hydrodynamische Radius R_H wird auch als Stokesradius bezeichnet. Hierbei betrachtet man ein hypothetisches Teilchen mit dem Radius R_H , dass sich durch die Flüssigkeit bewegt und dabei die gleichen Diffusionseigenschaften aufweist wie das reale Teilchen.

Beim allgemeinen Teilchentransport wird zwischen Diffusion (Abb.2.5a) und Subdiffusion (Abb.2.5b) unterschieden.

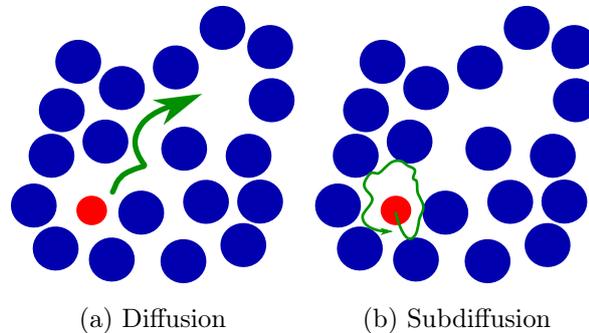


Abb. 2.5: Vorstellung der beiden Diffusionstypen. Während sich (a) bei der Diffusion ein Teilchen durch seine umliegenden Nachbarn hindurchbewegt, ist (b) bei der Subdiffusion das Teilchen gefangen und bewegt sich nur in seinem „Käfig“.

Bei der Diffusion bewegt sich ein Teilchen durch die benachbarten Teilchen hindurch, während bei der Subdiffusion das Teilchen in einem „Käfig“ bestehend aus den benachbarten Teilchen eingesperrt ist und sich lediglich in diesem „Käfig“ bewegen kann.

Damit sind Massetransport und Diffusion eingeführt worden. Als letztes Transportphänomen muss die Ionenleitfähigkeit erörtert werden. Auf diese soll im Folgenden eingegangen werden.

2.3.2 Ionentransport

Ladungen können verschiedener Transportmechanismen unterliegen, die im Folgenden erläutert werden.

Bei dem Vehikel-Mechanismus bewegen sich Ionen als ein Teil eines Moleküls oder als Ganzes von einem Punkt innerhalb eines Stoffes zum nächsten. Daher entspricht in diesem Fall die Diffusion der Moleküle der Diffusion der Ionen und die Ionenleitfähigkeit ist gleich dem Massetransport.

Eine andere Variante ist das Proton-Hopping beziehungsweise der H^+ Ladungstransfer. Hierbei werden Protonen von einem Molekül zum nächsten weitergereicht. Dies ist häufig in Wasserstoffverbindungen zu beobachten und ergibt meist eine hohe Leitfähigkeit, da die Masse des transportierten Protons geringer als die des Moleküls ist und damit eine schnellere Dynamik aufweisen kann. Hierbei ist der Ladungstransport vom Massetransport der Moleküle voneinander „entkoppelt“.

Um eine theoretische Grundlage dieser Vorgänge zu erhalten, können wir uns den Ionendifusionsprozess in einem Ionenleiter im Sinne eines erfolgreichen Sprungs des Ions von einem Platz zu benachbarten leeren Stellen in einer Struktur vorstellen. Dabei wird vorgegangen wie in der Literatur [31, Kapitel 2.3].

Mit der Gleichung

$$S(t-t') = \langle F_I(t)F_I(t') \rangle_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega(t-t')} S(\omega) d\omega, \quad (2.16)$$

aus der linearen Antworttheorie und dem Fluktuations-Dissipations-Theorem [32, Kap.7.9.4] kann mit der fluktuierenden Kraft F_I , der gegenwärtigen Zeit t , einen vergangenen Zeitpunkt t' , und dem Energiespektrum $S(\omega)$ eine Fouriertransformation ausgeführt werden.

Mithilfe der Gleichung (2.16) können wir die komplexe frequenzabhängige Leitfähigkeit $\sigma_{\text{hop}}^*(\omega)$ schreiben als

$$\sigma_{\text{hop}}^*(\omega) = \frac{V}{3k_B T} \int_0^{\infty} \langle j(0)j(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.17)$$

Hierbei ist V das Volumen, T die Temperatur und j die Stromdichte. Gleichung (2.17) ähnelt der Green-Kubo Gleichung [33], welche einen Transportparameter mit einer Korrelationsfunktion verbindet.

Dabei ist die Stromdichte gegeben durch

$$j(t) = \frac{1}{V} \sum_i q_i v_i(t) \quad (2.18)$$

mit den Ladungen q_i und den Geschwindigkeiten v_i . Der Index i zählt alle beweglichen Ionen in einer Probe ab.

Mit den Gleichungen (2.17) und (2.18) kann die Leitfähigkeit durch die Korrelation der Geschwindigkeiten ausgedrückt werden

$$\sigma_{\text{hop}}^*(\omega) = \frac{q^2}{3k_B V T} \int_0^{\infty} \left\langle \sum_{k,j} v_j(0)v_k(t) \right\rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (2.19)$$

Die frequenzabhängige, komplexe Selbstdiffusion ist proportional zu der Geschwindigkeits-Autokorrelation

$$D_{\text{hop}}^*(\omega) = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle v(0)v(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.20)$$

und kann genutzt werden, um die generalisierte frequenzabhängige Nernst-Einstein-Gleichung

$$\sigma_{\text{hop}}^*(\omega) = \frac{Nq^2}{k_B V T H^*(\omega)} D_{\text{hop}}^*(\omega) \quad (2.21)$$

zu formulieren. Dabei stellt der Parameter N für die absolute Anzahl an beweglichen Ladungsträgern und $H^*(\omega)$ für das sogenannte Haven-Verhältnis. Das Verhältnis kann näherungsweise als 1 angenommen werden, wenn die Korrelationen zwischen den Geschwindigkeiten von unterschiedlichen Ionen vernachlässigbar sind. Wenn sich zudem die Ionen für lange Zeiten und kurze Frequenzen wie Random-Walkers verhalten, erhält man eine einfachere Form der Nernst-Einstein-Gleichung [31, Kapitel 2.3]

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \sigma_{\text{hop}}^* = \sigma_{\text{DC}} = \frac{nq^2 D}{k_B T}, \quad (2.22)$$

wie sie auch häufiger in der Literatur aufzufinden ist. Dabei sind lange Zeiten solche, die mindestens in der Größenordnung liegen, die Teilchen benötigen um ihren Positionsplatz zu ändern. In diesem Fall nimmt die Diffusion einen konstanten Grenzwert an. Bei kleineren Zeiten sind die Teilchen in ihrer Bewegung durch ihre Nachbarn limitiert. Die Ionenleitfähigkeit $\sigma = qn\mu$ (auch häufig elektrische Leitfähigkeit), kommt dann durch die Ladungsbeweglichkeit μ , die Dichte der Ladungsträger n (Ionen) und die elektrische Ladung q zustande.

Diffusion (Abb. 2.5a) kann in der Fluidität oder Leitfähigkeit (auch Fließfähigkeit) als konstantes Plateau wahrgenommen werden und wird beispielsweise im Ladungstransport als DC-Plateau oder als σ_{DC} bezeichnet. Die Subdiffusion (Abb. 2.5b) ist abhängig von der betrachteten Zeit- oder Frequenzskala. Die Nachbarn eines Teilchen sind vergleichsweise langsam und quasi starr. Dadurch bewegt sich ein Teilchen nur seinem Käfig. Die Subdiffusion ist in einem doppeltlogarithmischen Graphen von Fließfähigkeit gegen Frequenz als konstante Steigung sichtbar. Dieser Bereich beim Ladungstransport wird als AC-Leitfähigkeit bezeichnet. Wie sich die Leitfähigkeit im Frequenzgebiet verhält, ist in der später gezeigten Abbildung 2.7 zu sehen.

Es soll an dieser Stelle auf das Random-Barrier-Modell [31, Kap. 2.5.1] zur theoretische Beschreibung der Ionendynamik eingegangen werden, da es in dieser Arbeit verwendet wird. Neben diesem gibt es weitere Modelle, wie z.B. das MIGRATION-Modell (Mismatch Generated Relaxation for the Accommodation and Transport of IONS) [31, Kap. 2.5.2] und das Kopplungs-Modell [31, Kap. 2.5.3]. Das Random-Barrier-Modell und Migration-Modell sind Modelle, die versuchen in der Leitfähigkeits-Darstellung σ^* die AC- und DC-Bereiche zu beschreiben, während das Kopplungs-Modell den Schwerpunkt auf der Modul-Darstellung M^* legt.

Random-Barrier-Modell(RBM)

Bei diesem Modell bewegen sich die Teilchen in einer Potentiallandschaft. Dabei sind die Extrema der Potentiale äquidistant verteilt. Dabei entsteht die Leitfähigkeit aufgrund von

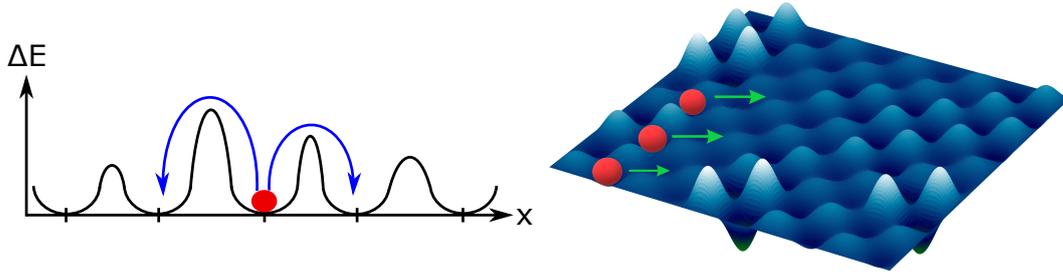


Abb. 2.6: 1D und 2D Darstellung des Random-Barrier-Modells. Ein Teilchen bewegt sich durch eine zufällige Potentiallandschaft.

Sprüngen, welche die Ladungsträger ausüben. In Abbildung 2.6 sind 1 D und 2 D Darstellungen vom RBM zu finden. Dort ist kenntlich, dass sich die Energie-Minima periodisch an den gleichen Orten befinden und die Höhe der Energie-Maxima eine Funktion vom Ort ist.

Die Wahrscheinlichkeit B , dass ein Teilchen über eine Energiebarriere ΔE springt, ist durch

$$B \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

gegeben.

Bei Anlegen einer externen oszillierenden Wechselspannung spielt die Frequenz eine wichtige Rolle. Unterhalb einer bestimmten Frequenz ω_{RBM} , welche abhängig von ΔE_{max} ist, haben ladungsbehaftete Teilchen ausreichend Zeit die gesamte Landschaft zu durchlaufen. Daraus ergibt sich eine makroskopische Diffusion, welche sich als konstante Leitfähigkeit σ äußert. Da dies für $\omega \rightarrow 0$ auftritt, wird dies auch als DC-Leitfähigkeit σ_{DC} bezeichnet.

Die damit eingehende Gleichung

$$\ln\left(\frac{\sigma_{\text{RBM}}^*(\omega)}{\sigma_{\text{DC}}}\right) = \frac{\omega_{\text{RBM}}\sigma_{\text{DC}}}{\sigma_{\text{RBM}}^*(\omega)} \left(1 + \frac{8}{3} \frac{i\omega\sigma_{\text{DC}}}{\sigma_{\text{RBM}}^*(\omega)}\right)^{-\frac{1}{3}} \quad (2.23)$$

hat lediglich die zwei Parameter σ_{DC} und ω_{RBM} [34].

Es existiert für $\sigma_{\text{DC}} = 1$ und $\omega_{\text{RBM}} = 1$ eine numerische Lösung, welche in Quelle [35] nachgeschaut werden kann. Ein Beispiel für die normierte numerische Lösung des Realteils $\sigma'(\omega)$ wird in Abbildung 2.7 dargestellt. Alle Leitfähigkeitsprozesse haben im Rahmen des Modells die gleichen Kurvenverläufe.

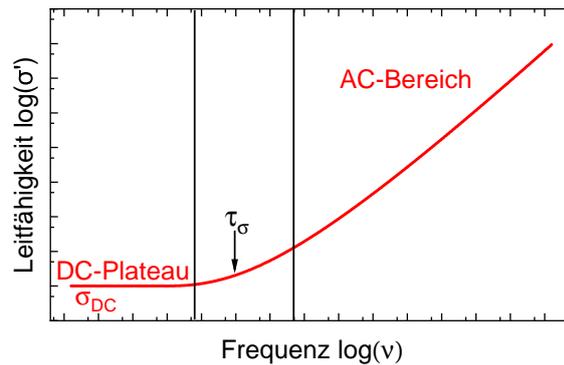


Abb. 2.7: Der Kurvenverlauf des Realteils $\sigma'(\nu)$ des Random-Barrier-Modells. Dargestellt sind die beiden Bereiche des AC-Bereichs und des DC-Plateaus. τ_σ stellt die Leitfähigkeits-Relaxationszeit dar.

2.4 Grundlagen und Funktionsweise der dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie (englisch: „Broadband dielectric spectroscopy“, Kürzel „BDS“) ist aufgrund der großen Variationsmöglichkeiten von Spannung und Frequenz eine interessante Möglichkeit, einen weiten Bereich von Ladungsdynamiken zu messen. Zu diesen Ladungsdynamiken zählen die von Dipolen (Dipol-Relaxation) und Ladungen (ionische Relaxation) in Festkörpern und Flüssigkeiten.

Wie die Bezeichnung dielektrische Spektroskopie suggeriert, sind dielektrische Verschiebungen

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (2.24)$$

von Relevanz, welche abhängig von externen elektrischen Feldern \vec{E} sind. Dabei ist $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ As/Vm}$ (häufig auch F/m) die elektrische Feldkonstante im Vakuum und ϵ ist die Permittivität oder auch dielektrische Funktion eines Materials. Die Verschiebung kann auch als vektorielle Summe

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.25)$$

des äußeren elektrischen Feldes und einer Polarisation \vec{P} interpretiert werden. Es gibt eine Vielzahl an möglichen Ursachen der Polarisation, wie in Tabelle 2.1 zu sehen ist.

Im Speziellen sind die räumlichen Ladungstrennung und -orientierung in einer Substanz von Interesse, bei denen sich auf mikroskopischer Ebene Dipolmomente geringfügig ausrichten. Die Polarisation \vec{P} repräsentiert damit die Stärke eines Gesamtdipols und bei Betrachtung von Gleichung (2.25) und (2.24) ergibt sich

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.26)$$

mit der Suszeptibilität $\chi = \epsilon - 1$.

	Kurzbeschreibung
Elektronische Verschiebung	Elektronenwolke um positiven Atomkern verschiebt sich um Kern, aufgrund von externem E-Feld.
Orientierungspolarisation	Permanente Dipole, Moleküle mit deutlich getrennten positiven und negativen Schwerpunkten. Durch externes Feld können Dipole ausgerichtet werden.
Ionische Verschiebung	Durch externes E-Feld werden die Ionen eines nach außen hin neutralen Moleküls innerhalb eines Ionengitters relativ zueinander versetzt.

Tabelle 2.1: Verschiedene Polarisationen und zugehörige Kurzbeschreibungen. [36, Kap.4]

Da in dieser Arbeit von isotropen Materialien ausgegangen wird, können die Größen \vec{P} und \vec{E} auf ihr Skalar reduziert werden.

Eine äußere Störung wird in der dielektrischen Spektroskopie durch eine zeitabhängige Spannung $E(t)$ erzeugt. Die Antwort eines Systems ist eine Polarisation $P(t)$ und lässt sich mit der Lineare-Antwort-Theorie beschreiben [37]. Für diesen Spezialfall ergibt sich

$$P(t) = P_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt \quad [38, \text{S. 10ff}]. \quad (2.27)$$

$\varepsilon(t)$ ist die zeitabhängige dielektrische Funktion und P_∞ deckt alle Beiträge ab, die von induzierter Polarisation herrühren. Dabei entspricht die Polarisation $P(t)$ als Antwort eines Systems, während als externe Störung die zeitliche Änderung des elektrischen Feldes $dE(t)/dt$ entspricht. Zuletzt ist die Linear-Response-Funktion in die Permittivität ε umgeschrieben worden. Im Rahmen der linearen Näherung, addieren sich die Antworten auf mehrere Störungen. $\varepsilon(t)$ kann direkt als zeitabhängige Antwort auf ein schnell geschaltetes zeitabhängiges Feld gemessen werden, weshalb das Feld dann als $d(E(t))/dt \approx \delta(t)E_0$ angenommen werden kann. Damit ist

$$\varepsilon(t) = \frac{P(t) - P_\infty}{E_0 \varepsilon_0}. \quad (2.28)$$

Nun wird eine fouriertransformierte Lösung für Gleichung (2.27) für den Fall einer stationären periodischen Störung $E(t)(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ gesucht, die wie folgt aussieht [38, S, 11]

$$P^*(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)E^*(\omega), \quad \varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega). \quad (2.29)$$

$\varepsilon^*(\omega)$ ist hierbei die komplexe dielektrische Funktion. $\varepsilon'(\omega)$ ist proportional zu der pro Frequenzperiode gespeicherten Energie in einem System und $\varepsilon''(\omega)$ ist proportional zu der Energie, welche während einer Frequenzperiode dissipiert wird. Der Zusammenhang zwischen $\varepsilon^*(\omega)$ und $\varepsilon(t)$ wird durch eine Fouriertransformation [38, S. 13] erhalten

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt. \quad (2.30)$$

Dabei ist zu bedenken, dass die hier behandelte Polarisation nur durch Orientierung aufgrund von Dipolen entsteht und dementsprechend diese Gleichung nur für Dipolsysteme gültig ist. Für dipolare Systeme ist die Permittivität ε^* die in der Literatur präferierte Darstellungsform.

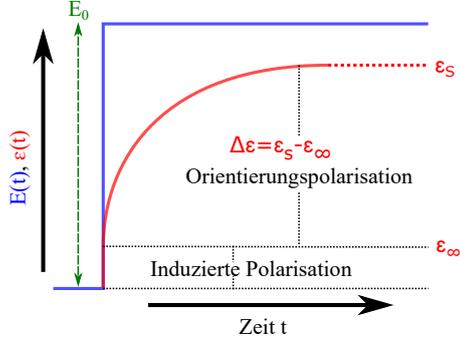


Abb. 2.8: Zeitliche Polarisation, überarbeitet übernommen von [38, S.13].

In Gleichung (2.30) entspricht der erste Term ε_∞ einer konstanten beziehungsweise instantan induzierten Polarisation, während der zweite Term aufgrund einer Orientierungspolarisation auftritt. In Abbildung 2.8 wird die Suszeptibilität gegen die Zeit bei einem plötzlich angeschalteten konstanten elektrischen Feld (E_0) dargestellt.

Es ist erkennbar, wie die Polarisation erst unstetig instantan einen Wert ε_∞ annimmt und anschließend gegen einen Grenzwert ε_S läuft. Der Bereich zwischen ε_S und ε_∞ stellt die Orientierungspolarisation dar. Da die Permittivität $\varepsilon(t)$ proportional zur Polarisation $P(t)$ ist, sehen der Kurvenverlauf und die Bezeichnungen P_S , P_∞ und ΔP analog dazu aus.

Um den Kurvenverlauf in Abbildung 2.8 qualitativ zu beschreiben, wird eine Differentialgleichung der Form

$$\frac{dP_{\text{Orientierung}}(t)}{dt} = \frac{-1}{\tau_{\text{Dipol}}} [P_{\text{Orientierung}}(t) - P_S] \quad (2.31)$$

bzw. analog dazu

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{-1}{\tau_{\text{Dipol}}} [\varepsilon(t) - \varepsilon_S] \quad (2.32)$$

verwendet. Als Lösung für die zeitabhängige Permittivität ergibt sich

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{Dipol}}}\right) \right]. \quad (2.33)$$

Bei den bisherigen Annahmen von isotropen Bewegungen der Dipole und eines periodischen Wechselfeldes $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ kann $\Delta\varepsilon$ mithilfe des Debye-Modell beschrieben werden. Dabei ist lediglich *eine* Zeitskala (τ_{Dipol}) von Relevanz. Bei Einsetzung der Gleichung (2.33) in die Gleichung (2.30) ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_{\text{Dipol}}} \quad (2.34a)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_{\text{Dipol}})^2} \quad (2.34b)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega\tau_{\text{Dipol}}\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_{\text{Dipol}})^2}. \quad (2.34c)$$

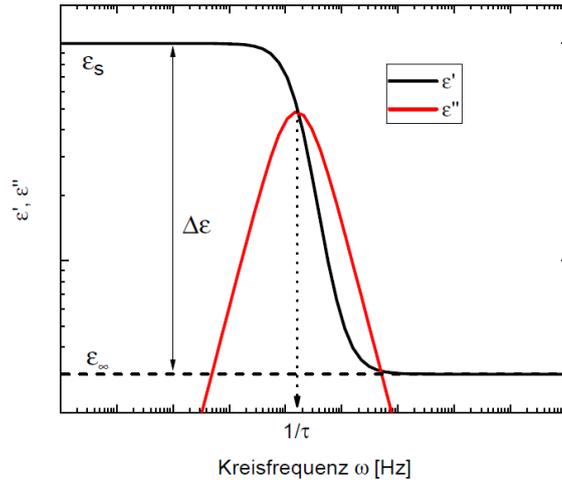


Abb. 2.9: Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Systemantwort nach dem Debye-Modell [38, S. 17ff]. Der Realteil stellt eine Stufe dar, welche von einem konstanten Wert ε_S mit Frequenzzunahme auf einen Wert ε_∞ abfällt. Der Unterschied zwischen diesen beiden Grenzwerten lautet $\Delta\varepsilon$ und wird als Relaxationsstärke bezeichnet. Der Imaginärteil verläuft in Form eines Peaks, welcher sein Maximum am Wendepunkt von $\varepsilon'(\omega)$ hat.

Aufgrund der ω -Abhängigkeit für den Realteil und den Imaginärteil von ε^* kann der Kurvenverlauf wie in Abb. 2.9, skizziert werden. Der dielektrische Verlust ε'' fällt für sehr große und kleine Frequenzen ab. Für $\omega \ll 1/\tau_{\text{Dipol}}$ haben sich die Dipole vor der Frequenzumpolung bereits ausgerichtet, während sie sich bei großen Frequenzen nicht schnell genug ausrichten können. Für den Bereich $\omega \approx 1/\tau_{\text{Dipol}}$ wird der elektrische Energieverlust im Material maximal.

Für ε' liegt ein Wendepunkt bei $\omega \cdot \tau_{\text{Dipol}} = 1$, wo das Extremum in ε'' vorzufinden ist, wie in Abbildung 2.9 dargestellt.

An dieser Stelle kann die Kramers-Kronig-Beziehung angewendet werden, um den Real- und Imaginärteil in Beziehung zu setzen. Aus Kramers-Kronig folgt, dass der Real- und Imaginärteil die gleichen Informationen enthalten. Eine Spezialanwendung dieser Kramers-Kronig-Beziehung für die Permittivität stellt

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d \ln(\omega) \quad (2.35)$$

dar. Für die Herleitung kann in Quelle [39–42] nachgeschlagen werden.

Ein Peak, wie er in Abb. 2.9 für $\varepsilon''(\omega)$ dargestellt ist, setzt voraus, dass wir ein dipolares System betrachten. Es kann jedoch sein, dass lediglich bewegliche Ladungen vorhanden sind. In diesem Fall sollte typischerweise kein Relaxationspeak in $\varepsilon''(\omega)$ erkennbar, jedoch noch im Modulus $M''(\omega)$, was analog zu den Gleichungen (2.34a) - (2.34c) zu Gleichungen für M^* , M' und M'' führt.

Dabei gilt die Relation

$$M^*(\omega) \cdot \varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (2.36)$$

Es werden analog dazu die Größen $M_S = 1/\varepsilon_S$, $M_\infty = 1/\varepsilon_\infty$, $\Delta M = M_\infty - M_S$ sowie $\tau_{D-M} = \tau_{\text{Cond}} = (\varepsilon_\infty/\varepsilon_S)\tau_D$ definiert. Dabei ist die Gleichung für τ_{D-M} nur für gemessene Systeme mit einer Zeitskala gültig. Allerdings kann diese Gleichung für dipolare und leitfähige Systeme genutzt werden. Damit ergibt sich aus den Gleichungen

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = M_\infty + \frac{\Delta M}{1 + i\omega\tau_{\text{Cond}}} \quad (2.37a)$$

$$M'(\omega) = \frac{M_\infty\omega^2\tau_{\text{Cond}}^2}{1 + (\omega^2 + \tau_{\text{Cond}}^2)} \quad (2.37b)$$

$$M''(\omega) = \frac{M_\infty\omega\tau_{\text{Cond}}}{1 + (\omega^2 + \tau_{\text{Cond}}^2)}. \quad (2.37c)$$

Dabei ist M_∞ das Hochfrequenz-Plateau von M' und τ_{Cond} ist die Relaxationszeit des Leitfähigkeitsprozesses. Da im Rahmen dieser Arbeit leitfähige Systeme und deren Leitfähigkeit von Interesse sind, ist die Betrachtung von σ^* unerlässlich.

Nach dem Ohmschen Gesetz $j = \sigma^*E$ [25, Kap. 7.3.2] und der Verschiebungsstromdichte $\frac{dD}{dt} = i\omega\varepsilon^*\varepsilon_0E$ [25, Kap. 8.4] lässt sich die Beziehung

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon^*(\omega)\varepsilon_0 \quad (2.38)$$

herleiten.

In diesem Unterkapitel haben wir die Größen/Darstellungsformen der Permittivität ε^* , des Modulus M^* und der Leitfähigkeit σ^* behandelt. Eine Übersicht zur Überführung der Größen/Darstellungsformen untereinander, kann in Tabelle 2.4a in Kapitel 2.6 nachgeschlagen werden.

2.4.1 Dielektrisches Spektrometer

Für die dielektrischen Messungen in dieser Arbeit wurde der *Alpha-A High Resolution Dielectric Analyzer* der Firma *Novocontrol* verwendet. Eine schematische Zeichnung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 2.10 zu sehen.

Eine Probe befindet sich zwischen zwei Kondensatorplatten (Probenzelle). Die Platten werden über einen Probenkopf mit einem Spannungsgenerator verbunden, wobei die Spannung und der Strom als komplexe Größen (also mit Phase) gemessen werden.

Mit dem beschriebenen Aufbau kann in einem Frequenzbereich von $(3 \cdot 10^{-5} \text{ Hz} < \nu < 10^7 \text{ Hz})$ gemessen werden, wobei aufgrund der sehr langen Dauer der Messzeiten und damit der

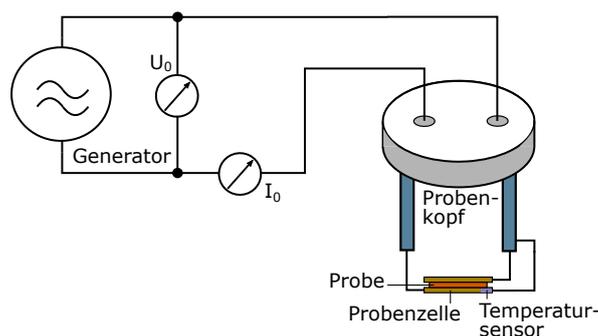


Abb. 2.10: Schematischer Aufbau des dielektrischen Spektrometers. Ein Spannungsgenerator ist mit einem Probenkopf verbunden. Der Probenkopf dichtet ein Kryostaten ab, worin die Temperatur über einen Regelkreis reguliert wird. Der Temperatursensor befindet sich innerhalb einer Kondensator-Platte. In einer Probenzelle befindet sich eine Probe, deren Temperatur abgelesen wird und über die ein elektrisches Wechselfeld anliegt. Von der Probenzelle wird die Impedanz gemessen. Das Bild wurde Quelle [43] nachempfunden.

Praktikabilität bei niedrigen Frequenzen, meist die niedrigsten gemessenen Frequenzen bei (10^{-1} bis 10^{-3}) Hz liegen.

Neben der Stufe mit dem Wendepunkt in $\epsilon'(\omega)$ und dem Peak in $\epsilon''(\omega)$ aus dem Debye-Modell, können auch einige unerwünschte Effekte auftreten, wie im niederfrequenten und hochfrequenten Bereich. Der hochfrequente Effekt entstammt aus einer instrumentellen nicht korrekten Kalibrierung der Widerstände. Das daraus resultierende verfälschen der Probenmessdaten tritt typischerweise bei Frequenzen über $2 \cdot 10^6$ Hz auf. Die Messdaten werden bei Beobachtung dieses Effektes abgeschnitten. Der niederfrequente Effekt entspringt einer Elektrodenpolarisation (auch Maxwell-Wagner-Polarisation genannt). An den Elektrodenoberflächen sammeln sich Ladungen an. Diese schirmen das Feld in der Probe ab, was zu einer Separation zwischen positiven und negativen Ladungen führt. Diese wiederum führt zu einer weiteren Polarisation. Dadurch wird die gemessene Permittivität ϵ^* der Probe überlagert [44]. Dieser Effekt ist bei sehr leitfähigen Systemen prominenter als in gering leitfähigen Systemen. Da diese Arbeit in erster Linie von Ionenleitern wie Säuren und ionischen Flüssigkeiten handelt, tritt dieser Effekt entsprechend häufig auf und kann ggf. Teile von Relaxationsprozessen überlagern/verdecken.

Die Probe wird in einen Kryostaten eingebracht, wo mithilfe eines Temperatursensors (PT100) direkt unter einer der Kondensatorplatten die Temperatur über einen Platin-Messwiderstand von 100Ω gemessen wird. Mit dem *Quatro* Temperaturcontroller von Novocontrol kann über einen Regelkreis die Temperatur eingestellt werden. Um die Temperaturvariation während einer Messung zu kontrollieren, wird die Temperaturänderung in einem gewissen Zeitraum gemessen. Es wird erst eine Messung gestartet, wenn eine Temperaturvariation unterhalb einer Schwelle ΔT liegt. Dies wird als Stabilisierung bezeichnet. Die Temperatur-Stabilisierung lag während einer Frequenzmessung innerhalb von $\Delta T = 0,1$ K.

Über den gemessenen Strom I^* und die vorgegebene Spannungsanregung $U(t) = U_0 \sin(\omega t)$ lässt sich mithilfe von der komplexen Impedanz Z^*

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*\omega} = \frac{1}{i\omega C_0 \varepsilon^*(\omega)} \quad (2.39)$$

die Permittivität ε^* ermitteln. Allerdings muss zuvor die konstante Leerkapazität C_0 ermittelt werden. Dafür wird vor der Messung einer Probe die leere Probenzelle gemessen. Übliche angelegte Spannungen für sehr leitfähige Proben sind 0,1 V, was bei linearen Messungen in dieser Arbeit verwendet wird. Bei dipolaren und nicht leitfähigen Systeme liegen die Spannungen bei 1 V. Der Zellabstand des Plattenkondensators (der Probenzelle) beträgt typischerweise $50 \mu\text{m}$. Technische Zeichnungen der Probenzelle können dem Anhang entnommen werden. Die verwendeten Zellen bestehen aus einer Saphirscheibe und Stahl. Aus der Permittivität können im Anschluss andere Darstellungsformen erschlossen werden.

2.5 Grundlagen und Funktionsweise der rheologischen Spektroskopie, sowie Aufbau des MCR502 Rheometers

Die Rheologie ist eine Spektroskopie-Methode zur Bestimmung von mechanischen Eigenschaften, welche häufig in der Nahrungsmittel-, Chemie- und Kunststoffindustrie verwendet wird [45].

Wie es in der experimentellen Physik üblich ist, wird eine externe Störung (in diesem Fall eine mechanische Verscherung) ausgeführt. Diese kann entweder oszillierend oder gleichförmig stattfinden. In dieser Arbeit wurden ausschließlich oszillierende Auslenkungen ausgeführt. Auf diesem Wege lassen sich Informationen, sowohl im Zeit- als auch im Frequenzgebiet ermitteln, welche sich mit einer Fouriertransformation ineinander überführen lassen.

Im Fall des verwendeten Scher-Rheometer *MCR502* der Firma *Anton Paar*, werden zwei planare kreisförmige Platten verwendet, zwischen denen eine zylindrische Probe mit Querschnitt A und Höhe l , mit Kontakt zu diesen, eingebracht wird. Als Vereinfachung wird angenommen, dass die Probe näherungsweise die Form eines Quaders mit den Oberflächen A_i hat. Eine Veranschaulichung kann der später vorkommenden Abbildung 2.14 entnommen werden. Wenn wie im *MCR502*, die untere Platte statisch bleibt, während die obere eine Auslenkung ausführt, erfährt die Probe eine Kraft F , aufgrund eines Drehmomentes M .

Dabei können tangentielle und normale Oberflächenkräfte auf die Probe auftreten. Die Kraft-Elemente lassen sich in einem Spannungstensor $\underline{\sigma}$ zusammenfassen [45, S. 116f].

$$\underline{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.40)$$

Die einzelnen Spannungselemente sind dabei gegeben durch

$$\sigma_{ij} = \frac{F_{ij}}{A_i}. \quad (2.41)$$

Die Normalspannungen werden durch die Hauptdiagonale ($i=j$) und die Tangentialspannungen durch die Nebenkomponten ($i \neq j$) beschrieben. Wenn die Normalkraft null ist und eine tangentielle Komponente auftritt, sowie uns im linearen Fall von kleinen Auslenkungen befinden, kann ein linearer Zusammenhang zwischen der externen Kraft F und der Schubspannung (auch Scherspannung, Tangentialspannung, Spannung) gefunden werden.

Der Ausdruck für die Scherspannung lautet $\sigma_{\text{Sch}} = F/A$ und ist typischerweise in der Einheit Pascal angegeben. Die Reaktion der Probe auf die externe Störung/Kraft ist eine Scherdeformation

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l} \quad (2.42)$$

mit der relativen Längenveränderung Δl . Dabei wird γ üblicherweise in Prozent angegeben und liegt bei Messungen in dieser Arbeit meist in einem Bereich von 0,01-1%. Um die Gegebenheit der Linearität zu überprüfen, wird eine Frequenz (z.B. 10 Hz) festgesetzt und mit verschiedenen γ überprüft. Dabei sollte ein konstanter Wert der Modulantwort im linearen Bereich erkennbar werden.

Flüssigkeiten haben viskose und elastische mechanische Eigenschaften. Um die Antwortfunktion dieser Eigenschaften auf eine externe Anregung zu beschreiben, werden an dieser Stelle verschiedene Modelle eingegangen.

Neben dem prominenten Maxwell-Modell existieren eine Vielzahl weitere Modelle zur Beschreibung der beobachteten Antwortfunktionen. Die Grundlegendsten sollen kurz der Vollständigkeit halber angeschnitten werden. Als Übersicht dient Abbildung 2.11.

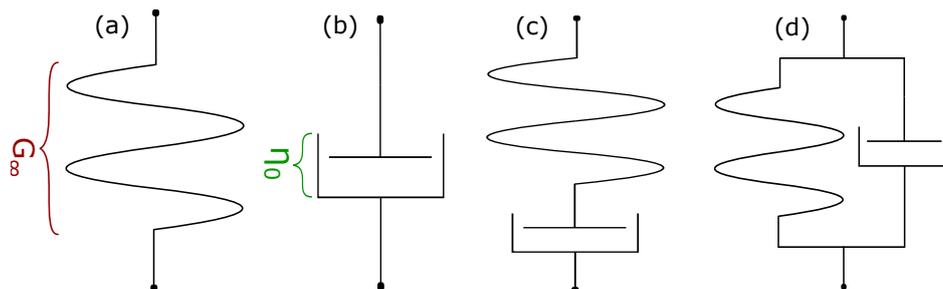


Abb. 2.11: Modelle in der Rheologie, bestehend aus mechanischen Federn und Dämpfern. (a) für ein Ideal-Elastisches-Verhalten, (b) für ein Ideal-Viskoses-Verhalten, (c) Viskoelastisches Fließverhalten (Maxwell-Modell) und (d) für ein Viskoelastisches Deformationsverhalten (Kelvin-Voigt-Modell). [46, S. 14ff]

a) Ideal elastisches Verhalten

Hier wird mithilfe einer mechanischen Feder das rheologische Verhalten einer Probe beschrieben. Wie auch für mechanische Federn kann das rheologische Verhalten mithilfe des Hooke'schen Gesetzes beschrieben werden. Die Federn repräsentieren hierbei die Verbindungen zwischen Molekülen und den elastischen Eigenschaften einer Flüssigkeit, womit sich

$$\sigma = G_{\infty} \cdot \gamma \quad (2.43)$$

ergibt. Dabei ist $\lim_{\omega \rightarrow \infty} G(\omega) = G_{\infty}$ und es ist ein ideal elastisches System dargestellt, welches sehr schnell reagiert. In diesem Fall ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen externer Anregung und Antwortfunktion.

b) Ideal viskoses Verhalten

Ein ideal viskoses Verhalten kann mithilfe des Newton-Modell beschrieben werden. Dabei wird angenommen, dass die Verformung aufgrund einer Belastung auch nach Entlastung vollständig erhalten bleibt. Sprich: die Moleküle einer Flüssigkeit verhalten sich wie Dämpfer. Die Dämpfer stellen im mechanischen Modell die Viskosität einer Flüssigkeit dar. Dabei kann eine externe Spannung, welche mit $\vec{\sigma} = \vec{F}/A$ beschrieben wird, ebenfalls durch

$$\sigma_{\text{visk}} = \eta_0 \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.44)$$

beschrieben werden. Hier entspricht $\lim_{\omega \rightarrow 0} \eta(\omega) = \eta_0$ der Nullscherviskosität.

c) Viskoelastisches Fließverhalten

Das Maxwell-Modell beschreibt Flüssigkeiten aus einer Mischung von elastischen und viskosen Anteil. Dabei verbindet es beide Eigenschaften durch eine Reihenschaltung aus einem Dämpfer und einer Feder. Während die Feder sich bei Belastung instantan verformt und sich bei Entlastung wieder reversibel entspannt, wird der Dämpfer irreversibel deformiert. Dadurch entspricht die Gesamtspannung σ des elastischen Anteils σ_{Elast} und des viskosen Anteils σ_{visk} ($\sigma = \sigma_{\text{Elast}} = \sigma_{\text{visk}}$). Die gesamte Deformation und die Scherraten entsprechen dabei jedoch der Summe ($\gamma = \gamma_{\text{visk}} + \gamma_{\text{Elast}}$; $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{visk}} + \dot{\gamma}_{\text{Elast}}$). Demnach ergibt sich die Differentialgleichung

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta_0} + \frac{\dot{\sigma}}{G_{\infty}}. \quad (2.45)$$

d) Viskoelastisches Deformationsverhalten

Gegenüber dem Maxwell-Modell gibt es das Kelvin-Voigt-Modell, welches Viskosität und Elastizität in einer Parallelschaltung von Dämpfer und Feder anbindet. Es wird beispielsweise für das Retardations- oder Kriechverhalten verwendet. In dieser Betrachtung addieren sich die Schubspannungen $\sigma = \sigma_{\text{Elast}} + \sigma_{\text{visk}}$ auf. Die Differentialgleichung ergibt sich für diese Anordnung zu

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} + G_{\infty} \gamma. \quad (2.46)$$

Da für diese Arbeit Messungen bei hoher Steifigkeit und nah am Glasübergang über 10^6 Pa gemacht wurden, ist das viskoelastische Fließverhalten am naheliegendsten und damit das Maxwell Modell. Durch diese Annahme ist das instantane Anregungs-Antwortverhalten ebenfalls sehr einfach mit einem direkten linearen Zusammenhang durch das Hookesche Gesetz gegeben.

Da in dieser Dissertationsschrift nur achsensymmetrische zylindrische Messplatten verwendet. Es werden ausschließlich stationäre Lösungen gesucht und der Einfluss der Schwerkraft wird vernachlässigt. Weiterhin werden einfache laminare eindimensionale Strömungen angenommen. Außerdem bleibt die Probe erhalten, weshalb die Massenerhaltung gilt. Mit all diesen Annahmen, kann der Spannungstensor auf ein Element reduziert und damit als eine skalare Größe ausgedrückt werden. Dies kann in Quelle [47] genauer nachgelesen werden.

$$\sigma_{\text{Schub}}^*(\omega) = G^*(\omega)\gamma(\omega). \quad (2.47)$$

$G^*(\omega)$ ist der komplexe elastische Modul. Die mechanische Scherdeformation γ stellt die Störung des Systems dar, wobei die Amplitude der Scherdeformation abhängig von der Festigkeit der Probe (welche mit der Temperatur variiert), dem Durchmesser der Messgeometrie und der Schichtdicke der Probe gewählt wird.

Für eine periodische Deformation mit $\gamma_M(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$ ergibt sich eine Proportionalität $G^*(\omega) \propto \sigma_M^*$ zwischen dem komplexen Schubmodul und der komplexen Scherspannung.

Die infolge der Deformation entstehende Antwortfunktion einer viskoelastischen Flüssigkeit kann durch das Maxwell-Modell beschrieben werden [45, S. 179ff].

Mit den bisherigen Annahmen und einer periodischen Deformation kann der Schubmodul $G(\omega)^*$ im Frequenzgebiet als

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = G_\infty \frac{\omega\tau_{\text{Scherung}}}{1 + i\omega\tau_{\text{Scherung}}} \quad (2.48a)$$

$$G'(\omega) = G_\infty \frac{\omega^2\tau_{\text{Scherung}}^2}{1 + \omega^2\tau_{\text{Scherung}}^2} \quad (2.48b)$$

$$G''(\omega) = G_\infty \frac{\omega\tau_{\text{Scherung}}}{1 + \omega^2\tau_{\text{Scherung}}^2} \quad (2.48c)$$

beschrieben werden. Dabei ist G_∞ das elastische Modul, welches bei den meisten Flüssigkeiten im GPa-Bereich liegt, und τ_{Scherung} die Relaxationszeit der strukturellen Relaxation des untersuchten Materialsystems. Die strukturelle Relaxation wird auch häufig als α -Relaxation oder α -Prozess bezeichnet. Dabei setzen die Gleichungen (2.48a)-(2.48c) die Existenz von lediglich einen einzelnen Relaxationsprozess bzw. nur eine relevante Zeitskala voraus. Dies ist nur für ein ideales oder einfaches System der Fall. Bei einem realen System ist dieser Prozess verbreitert oder es sind weitere Prozesse zu sehen.

In Abbildung 2.12 ist eine schematische Darstellung des Realteils $G'(\nu)$ und des Imaginärteils $G''(\nu)$ des komplexen Schubmoduls $G^*(\nu)$ im Frequenzbereich dargestellt. Für einfache Flüssigkeiten, die durch das Maxwell-Modell beschrieben werden, beträgt die Steigung im doppelt

logarithmischen Graphen auf der Tieffrequenz-Seite relativ zum Maximum für $G'(\nu)$ zwei und für $G''(\nu)$ eins. Der Plateauwert in $G'(\nu)$ bei hohen Frequenzen entspricht G_∞ , während in $G''(\nu)$ das Peakmaximum bei der Relaxationsfrequenz liegt, welche in die Relaxationszeit umgerechnet werden kann. Der dargestellte Kreuzungspunkt zwischen den beiden Kurven, wo sich $\nu_\alpha = \omega_\alpha/(2\pi)$ befindet, hängt mit der Relaxationszeit τ über die Gleichung $\omega_\alpha \cdot \tau = 1$ zusammen.

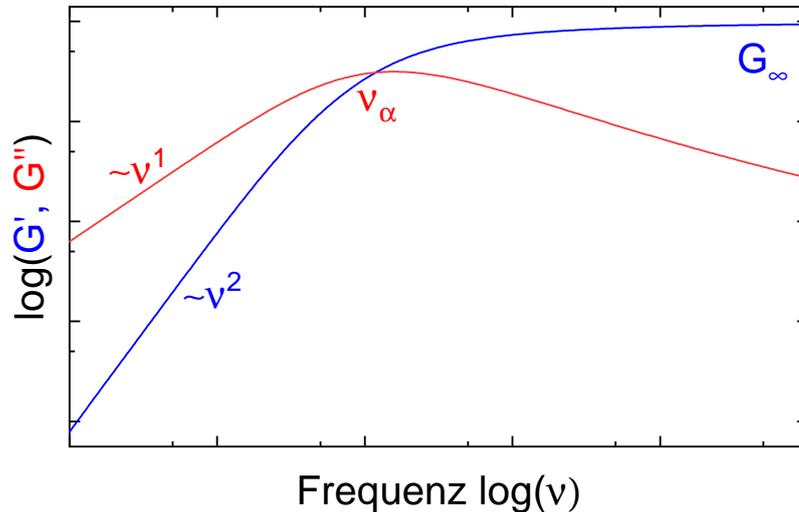


Abb. 2.12: Antwortspektrum für den Realteil und Imaginärteil des Schubmoduls G^* im Frequenzgebiet. Für große Frequenzen ergibt sich im Realteil der Hochfrequenzschubmodul G_∞ . Die Relaxationsfrequenz ν_α befindet sich am Peakmaximum des Imaginärteils.

Neben dem Schubmodul G^* gibt es noch weitere Darstellungsformen, wie in Viskosität η^* , die Fluidität F^* , welche das Fließverhalten von Substanzen widerspiegelt, und die Komplianz J^* . Eine Übersicht zur Konvertierung der Darstellungen ineinander ist in Tabelle 2.4b gegeben. In der Rheologie tritt ein Artefakt auf, welches sich „low-Torque“ nennt [48, Kap. 6] und beschreibt das Problem, wenn die Probe mit einem nicht ausreichend hohen Drehmoment angeregt wird. Dadurch entsteht zu niederen Frequenzen hin ein Messartefakt. Es stellt sich unterhalb des Fluiditäts-Plateaus zu kleinen Frequenzen als effektiv abfallende Fluidität dar.

Als Rheometer wurde das *MCR502* der Firma *Anton Paar* verwendet. Ein Bild von diesem Gerät kann in Abbildung 2.13 angeschaut werden. Das Gerät kommt mit mehreren Aufsätzen, wobei ausschließlich zylindrisch parallele Platten-Platten-Konstellationen verwendet wurden. Eine symbolische Darstellung kann in Abbildung 2.14 für ein solches Plattensystem mit Probe gefunden werden. Die Firma *Anton Paar* gibt hierbei an, dass solche Konstellationen geeignet sind für hohe Scherraten, schnelle Temperaturangleichung und für Proben mit hoher Viskosität [49, S. 57]. Dies entspricht unseren Anforderungen. Bei diesem Gerät ist die untere Platte statisch, während die obere Platte mithilfe eines ansteuerbaren Elektromotors Rotationen und Oszillationen ausführen kann. Zwischen diesen beiden Platten mit dem Abstand H , befindet sich eine Probe, welche geschert werden soll.

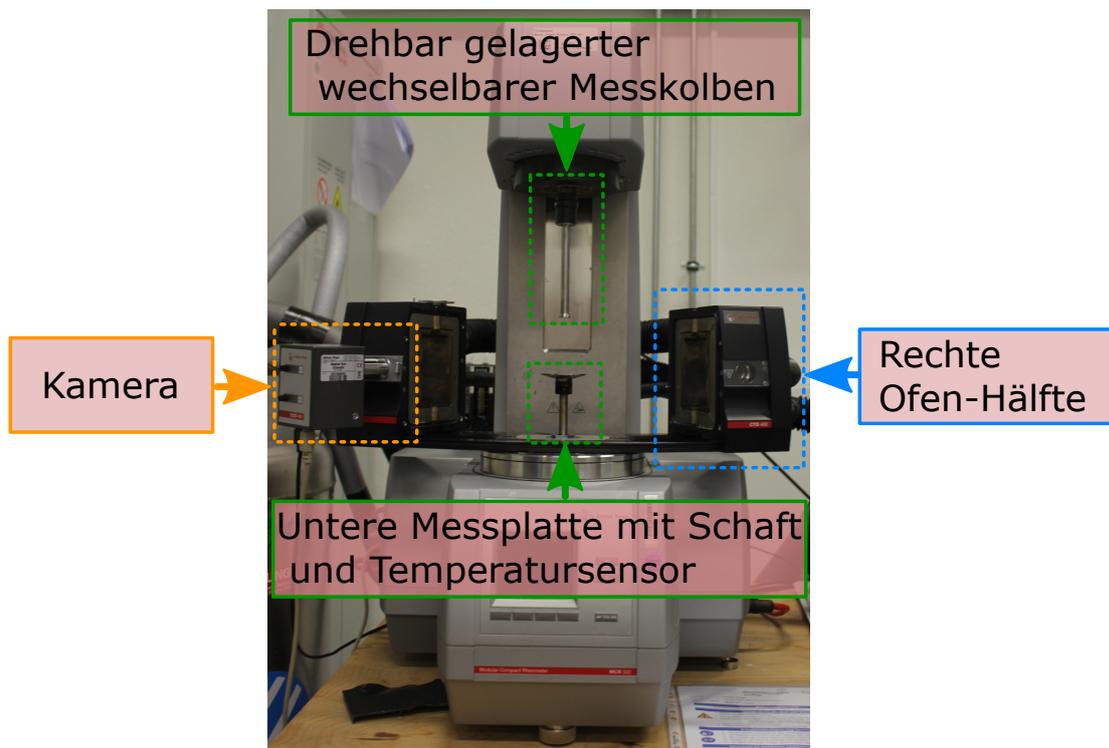


Abb. 2.13: Bild des verwendeten MCR502 mit Beschriftung der wesentlichen Elemente.

Da der Elektromotor die Plattenbewegung ausführt, ist die Plattengeometrie entsprechend über eine Drehzahl n oder ein Drehmoment M einstellbar. Die Drehzahl n [U/min] entspricht hierbei der Scherrate $\dot{\gamma}$ [s⁻¹] und das Drehmoment M der Schubspannung σ .

Im Falle der Schubspannung σ ergibt sich laut [49] ein Zusammenhang

$$\sigma(R) = \frac{2M}{\pi R^3} \quad (2.49)$$

mit dem Drehmoment M und dem Radius R der oberen Messplatte. Daraus resultiert für eine Platte mit geringerem Radius R eine größere Schubspannung σ . Die Scherdeformation γ und die Scherrate $\dot{\gamma}$ ergeben sich aus den Gleichungen [49]

$$\gamma(R, H, t) = \frac{\phi(t)R}{H} \quad (2.50a)$$

$$\dot{\gamma}(R, H, t) = \frac{\omega(t)R}{H}, \quad (2.50b)$$

wobei ϕ den Scherwinkel in Radianten (rad) darstellt und $\omega = \dot{\phi}$ die Kreisfrequenz in s⁻¹. Diese Informationen sind dem Datenblatt des Messsystems entnommen. Als Software wird das firmeneigene Programm *RheoCompass* verwendet. Damit können die Temperatur und der Plattenabstand verändert und Messungen ausgeführt werden. Die Messdaten können intern in verschiedene relevante physikalische Größen umgewandelt werden. In dieser Arbeit sind ausschließlich Oszillationsmessungen (und keine Rotationsmessungen) durchgeführt worden.

Dabei wird eine Anregung der Form

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (2.51)$$

mit der Amplitude γ_0 und der Oszillationsfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ verwendet [50, S.1710]. Der Elektromotor kann Oszillationsfrequenzen bis zu $\nu = 100$ Hz erreichen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich eine Platte (Messgeometrie) mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet, da Messungen nah am Glasübergang gemacht werden, wo die G' -Werte besonders hoch sind und die Geometrie möglichst klein gewählt werden sollte, um innerhalb der von der Apparatur messbaren Kräfte zu bleiben. Nah am Glasübergang können die für uns interessanten Prozesse beobachtet werden. Die technischen Limitierungen aufgrund der Verwendung einer 4mm Platte sind in Tabelle 2.2 nachzulesen. Diese Limitierungen führen bei Nichtbeachtung zu Artefakten. Beispielsweise führt ein zu geringes Drehmoment, aufgrund einer zu klein gewählten Platte zu einem „low-Torque“ Artefakt. Bei geringeren G' -Werten sind größere Platten geeignet, da sowohl die Oberschwelle als auch die Unterschwelle der sinnvoll zugängliche Modulwerte niedriger liegen. Die Kühlung der Probe erfolgt durch vaporisieren von flüssigem Stickstoff. Das vaporisieren von flüssigen Stickstoff kann dazu führen, dass die Probe von der Platte gedrückt wird. Hierfür gibt es einen Windschirm zur Verringerung des Effektes, welcher auf die untere Platte aufgelegt wird. Eine Technische Zeichnung von diesem Windschirm kann mit der Bezeichnung Schutzmanschette im Anhang angeschaut werden.

Um später eine Messdaten-Superposition im Temperatur-Frequenzgebiet (siehe Kapitel 2.7.2) durchzuführen, muss die Proben-Temperatur variiert werden. Dafür wird die Stickstoff-

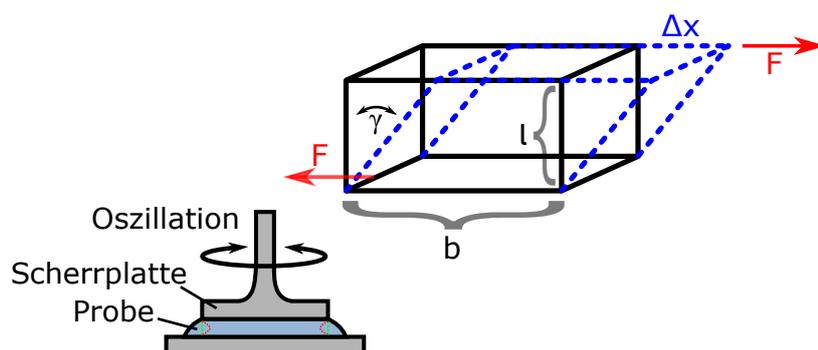


Abb. 2.14: Zwei Messplatten, wovon die obere oszilliert und als Scherrplatte bezeichnet wird. Zwischen diesen beiden Platten befindet sich eine Probe. Die Probe kann je nach Abstand und Größe der Platten und der Probenmenge über oder unter dem Rand der oberen Platte stehen. Rechts ist ein Quader dargestellt, der die Scherung verdeutlicht. Eine Kraft F bewirkt eine Auslenkung Δx der Probe mit Quaderlänge b und Quaderhöhe l mit dem Winkel γ .

	Messplatten- durchmesser	4 mm
(Sicherer Bereich, kleine Messfehler)	G'_{\max}	2,5 GPa
(Unter idealen Bedingung erreichbar)	G'_{\max}	22,1 GPa

Tabelle 2.2: Zur 4 mm Messgeometrie gehörige Limitierungen des Messbereiches. Die Werte sind dem Handbuch der Herstellers [49] entnommen. Die verwendeten eingescannten Seiten des Handbuches befinden sich im Anhang unter dem Namen „Messsystem-Datenblatt“.

Evaporationseinheit EVU20 verwendet, welche aus einem Behälter mit flüssigem Stickstoff über einen Regelkreis das Gas evaporiert, um die Probenkammer abzukühlen. Als Temperatur-Messeinheit befindet sich ein PT100 Temperaturfühler direkt unter der unteren Messplatte.

2.6 Übersicht zur Rheologie und dielektrischen Spektroskopie

Aufgrund der großen Ähnlichkeit zwischen der rheologischen und der dielektrischen Spektroskopie, sind Zusammenhänge und Übersichten in den Tabellen 2.3 und 2.4 sowie in Abbildung 2.15 dargestellt.

Art der Spektroskopie:	Mechanisch	Elektrisch
Störung	Oszil. Scherdeformation γ	Elektrisches Wechselfeld E
Antwort	Schubspannung σ	Polarisation P
Nachgiebigkeit	Komplianz J^*	Permittivität ε^*
Starre	Schubmodul G^*	Modulus M^*
Widerstandsfähigkeit	Viskosität η^*	Spez. Widerstand ρ
Fließfähigkeit	Fluidität F^*	Leitfähigkeit σ^*
Standard- Relaxationsmodell	Maxwell-Theorie	Debye-Theorie
	$J^*(\omega) = J_\infty + \frac{\Delta J}{1 + i\omega\tau_J}$ $G^*(\omega) = G_\infty + \frac{\Delta G}{1 + i\omega\tau_G}$ $G_\infty = \frac{1}{J_\infty}$	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_\varepsilon}$ $M^*(\omega) = M_\infty + \frac{\Delta M}{1 + i\omega\tau_M}$ $M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty}$
Relaxationszeiten τ	$\tau_G = \tau_\eta = \frac{J_\infty}{J_S} \cdot \tau_J = \frac{J_S}{J_\infty} \cdot \tau_\phi$	$\tau_M = \tau_\rho = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S} \cdot \tau_\varepsilon = \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_\infty} \cdot \tau_\rho$

Tabelle 2.3: Korrespondenz zwischen physikalische Größen und Modellen in der Rheologie und dielektrischen Spektroskopie. Die Gleichungen für die Relaxationszeiten τ gelten nur für den Fall einer einzelnen Relaxationszeit und keiner Verteilung.

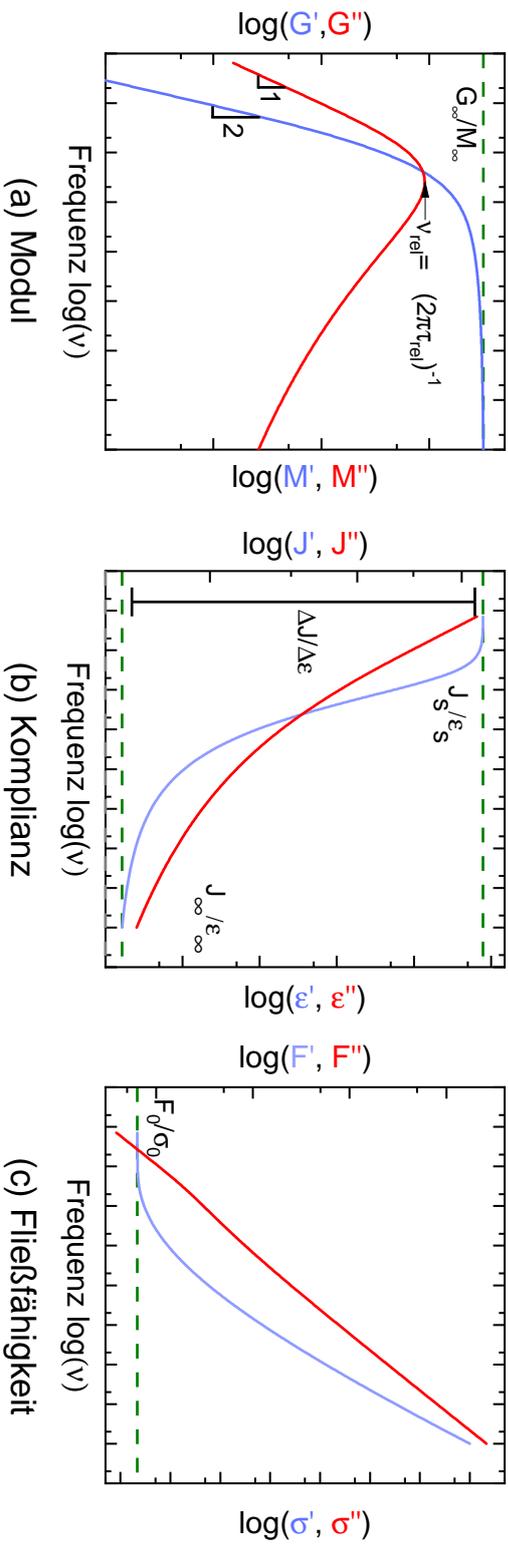


Abb. 2.15: Verschiedene Darstellungsformen für Rheologie und Dielektrik für ein typisches leitfähiges System im Vergleich. In diesen verschiedenen Darstellungen können unterschiedliche Größen und Information unterschiedlich gut ermittelt werden. In $\epsilon''(\omega)$ ist im Gegensatz zu einem dipolaren System kein Peak erkennbar, da dieser typischerweise von einem Leitfähigkeitsprozess überlagert wird. Im Modul stellen die Zahlen 1 und 2 die Steigungen dar.

\ Von:	M^*	ε^*	σ^*	ρ^*	\ Von:	G^*	J^*	F^*	η^*
Zu:	M^*	ε^*	σ^*	ρ^*	Zu:	G^*	J^*	F^*	η^*
M^*	1	$\frac{1}{\varepsilon^*}$	$\frac{i\omega\varepsilon_0}{\sigma^*}$	$i\varepsilon_0\omega\rho^*$	G^*	1	$\frac{1}{J^*}$	$\frac{i\omega}{F^*}$	$i\omega\eta^*$
M'	1	$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}$	$\frac{\omega\varepsilon_0\sigma''}{\sigma'^2+\sigma''^2}$	$\omega\varepsilon_0\rho''$	G'	1	$\frac{J'}{J'^2+J''^2}$	$\frac{\omega F''}{F'^2+F''^2}$	$\omega\eta''$
M''	1	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2+\varepsilon''^2}$	$\frac{\omega\varepsilon_0\sigma'}{\sigma'^2+\sigma''^2}$	$\omega\varepsilon_0\rho'$	G''	1	$\frac{J''}{J'^2+J''^2}$	$\frac{\omega F'}{F'^2+F''^2}$	$\omega\eta'$
ε^*	$\frac{1}{M^*}$	1	$\frac{\sigma^*}{i\omega\varepsilon_0}$	$\frac{1}{i\omega\varepsilon_0\rho^*}$	J^*	$\frac{1}{G^*}$	1	$\frac{F^*}{i\omega}$	$\frac{1}{i\omega\eta^*}$
ε'	$\frac{M'}{M'^2+M''^2}$	1	$\frac{\sigma''}{\omega\varepsilon_0}$	$\frac{\rho''}{\omega\varepsilon_0(\rho'^2+\rho''^2)}$	J'	$\frac{G'}{G'^2+G''^2}$	1	$\frac{F''}{\omega}$	$\frac{\eta''}{\omega(\eta'^2+\eta''^2)}$
ε''	$\frac{M''}{M'^2+M''^2}$	1	$\frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0}$	$\frac{\rho'}{\omega\varepsilon_0(\rho'^2+\rho''^2)}$	J''	$\frac{G''}{G'^2+G''^2}$	1	$\frac{F'}{\omega}$	$\frac{\eta'}{\omega(\eta'^2+\eta''^2)}$
σ^*	$\frac{i\omega\varepsilon_0}{M^*}$	$i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*$	1	$\frac{1}{\rho^*}$	F^*	$\frac{i\omega}{G^*}$	$i\omega J^*$	1	$\frac{1}{\eta^*}$
σ'	$\frac{\omega\varepsilon_0 M''}{M'^2+M''^2}$	$\omega\varepsilon_0\varepsilon''$	1	$\frac{\rho'}{\rho'^2+\rho''^2}$	F'	$\frac{\omega G''}{G'^2+G''^2}$	$\omega J''$	1	$\frac{\eta'}{\eta'^2+\eta''^2}$
σ''	$\frac{\omega\varepsilon_0 M'}{M'^2+M''^2}$	$\omega\varepsilon_0\varepsilon'$	1	$\frac{\rho''}{\rho'^2+\rho''^2}$	F''	$\frac{\omega G'}{G'^2+G''^2}$	$\omega J'$	1	$\frac{\eta''}{\eta'^2+\eta''^2}$
ρ^*	$\frac{M^*}{i\omega}$	$\frac{1}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*}$	$\frac{1}{\sigma^*}$	1	η^*	$\frac{G^*}{i\omega}$	$\frac{1}{i\omega J^*}$	$\frac{1}{F^*}$	1
ρ'	$\frac{M''}{\omega}$	$\frac{\varepsilon''}{\omega\varepsilon_0(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)}$	$\frac{\sigma'}{\sigma'^2+\sigma''^2}$	1	η'	$\frac{G''}{\omega}$	$\frac{J''}{\omega(J'^2+J''^2)}$	$\frac{F'}{F'^2+F''^2}$	1
ρ''	$\frac{M'}{\omega\varepsilon_0}$	$\frac{\varepsilon'}{\omega\varepsilon_0(\varepsilon'^2+\varepsilon''^2)}$	$\frac{\sigma'}{\sigma'^2+\sigma''^2}$	1	η''	$\frac{G'}{\omega}$	$\frac{J'}{\omega(J'^2+J''^2)}$	$\frac{F''}{F'^2+F''^2}$	1

(a) Darstellungskonvertierung in der Dielektrik.

(b) Darstellungskonvertierung in der Rheologie.

Tabelle 2.4: Konvertierungstabelle der verschiedenen Größen/Darstellungsformen in der dielektrischen Spektroskopie und rheologischen Spektroskopie.

2.7 Anmerkungen zur Datenauswertung

2.7.1 Regressionen und modellfreie Analyse der Relaxationszeit

Um anhand der experimentellen Daten Relaxationszeiten bestimmen zu können, müssen die Frequenzpositionen der Relaxationsprozesse ermittelt werden. Meist wird dies in der Moduldarstellung durchgeführt, da der Relaxationsprozess dort am besten durch einen Peak erkennbar ist. Zur Bestimmung der Relaxationszeit stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

Die einfachste Methode ist das Peak-Picking. Hierfür wird die Position ν^* des Peaks im rheologischen $G''(\nu)$ bzw. dielektrischen $M''(\nu)$ „per Auge“ abgelesen. Im Anschluss wird die ermittelte charakteristische Frequenz ν^* mit $\tau^* = 1/(2\pi\nu^*)$ in die Relaxationszeit umgerechnet.

Alternativ kann mit diversen empirischen Regressionsfunktionen gearbeitet werden. Hier sollen die vier gängigsten angesprochen werden. Bei der Debye-Gleichung (2.52a) wird in einer doppelt-logarithmischen Darstellung eine symmetrische Form der Verlustpeaks mit Steigungen von eins angenommen. Es kann jedoch sein, dass die Kurven breiter sind. Für diesen Fall kann z.B. die Cole-Cole-Funktion (2.52b) verwendet werden. Meistens tritt jedoch eine einseitige asymmetrische Verbreiterung auf der rechten Flanke auf. Dafür wird die Cole-Davidson-Funktion (2.52c) verwendet. Wenn möglichst viele Freiheiten bei einer Regression gewünscht sind, kann eine Havriliak-Negami-Funktion (2.52d) genutzt werden, welche eine „Mischung“ aus den anderen Regressionsfunktionen darstellt.

$$f_D(\omega) = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D} \quad \text{Debye} \quad (2.52a)$$

$$f_{CC}(\omega) = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\alpha} \quad \text{Cole-Cole} \quad (2.52b)$$

$$f_{CD}(\omega) = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\gamma} \quad \text{Cole-Davidson} \quad (2.52c)$$

$$f_{HN}(\omega) = \frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha)^\gamma} \quad \text{Havriliak-Negami} \quad (2.52d)$$

Die Größe α bewirkt eine symmetrische Verbreiterung, während γ eine asymmetrische Verbreiterung verursacht. Alle τ 's können von der Peakfrequenz unterschiedlich sein und haben daher einen eigenen Index. Eine Übersicht und Aufteilung in Realteil und Imaginärteil, sowie Begrenzungen der Parameter, können der Quelle [38, S. 62] entnommen werden.

Damit ist eine Grundlage, zur Bestimmung der Relaxationszeiten geschaffen.

2.7.2 Zeit-/Frequenz-Temperatur-Superposition

Eine in dieser Arbeit mehrfach angewendete Methode, ist die Frequenz-Temperatur-Superposition [FTS] (englisch: time-temperature-superposition [TTS]). Hierbei wird im Fall eines einzelnen Relaxationsprozesses angenommen, dass die Spektralform bei Temperaturveränderungen gleich bleibt. Falls diese Annahme inkorrekt ist so bildet sich eine Kurvenschar, anstelle einer

wohldefinierten Kurve, aus. Dadurch haben Temperatur- und Frequenzänderungen effektiv dieselbe Wirkung auf die Antwort des Systems. Dies ermöglicht es, Superpositionen von frequenzabhängigen Spektren durchzuführen, die bei unterschiedlich aufgenommenen Temperaturen aufgenommen wurden.

Bei dieser Methode handelt sich um ein empirisches Verfahren, welche in Quelle [51] beschrieben wird. Wie bereits zu den Gerätschaften zur dielektrischen ($\sim 10^{-2}$ - 10^7 Hz) und rheologischen ($\sim 10^{-2}$ - 10^2 Hz) Spektroskopie angemerkt, kann technisch und praktikabel nur ein gewisses Frequenzfenster gemessen werden. Allerdings falls die FTS anwendbar ist, sind laut der FTS gemessene Spektren in einer doppeltlogarithmischen Darstellung zu verschiedenen Temperaturen lediglich um konstante Faktoren verschoben. Dadurch können „kleine“ Spektren zu einem größeren Gesamtbild zusammengefügt werden. Dies ist solange möglich, wie nur ein Prozess in einer Messreihe abgebildet wird. In dem Fall existiert nur eine Frequenzabhängigkeit und die Relaxation ist normiert auf ihre Amplitude. Der Zusammenhang kann als

$$R(\omega, T) = R_0(T)R_n(\omega\tau(T)) \quad (2.53)$$

dargestellt werden, wobei R_n eine temperaturunabhängige Funktion ist, welche in Form der Relaxation $\tau(T)$ eine temperaturabhängige Zeitskala enthält, und $R_0(T)$ eine temperaturabhängige Relaxationsstärke ist [18, S. 12f].

Um eine solche Superposition durchzuführen, wird zunächst ein Referenz-Spektrum ausgesucht, um welche alle anderen Spektren angeordnet werden. Die Wahl des Referenz-Spektrums ergibt sich aus zwei Aspekten. Der Peak ist ungefähr mittig im Spektrum und der Peak ist voll aufgelöst. Die Temperatur, bei der das Referenz-Spektrum gemessen wurde, wird entsprechend Referenztemperatur genannt.

In unserem Fall wird zunächst die Frequenz der anderen Spektren mit einem Schiebefaktor angepasst. Dafür wird der Verlustfaktor $\tan(\delta(\nu))$ verwendet, der dem Quotienten $G''(\nu)/G'(\nu)$ für rheologische Spektren bzw. $M''(\nu)/M'(\nu)$ für dielektrische Spektren entspricht. Grund hierfür ist, dass die Schiebefaktoren für alle Darstellungsformen gleich sein müssen. So muss in $G^*(\nu)$ bzw. $M^*(\nu)$ für den Realteil und Imaginärteil bei identischer Temperatur der jeweilige Schiebefaktor für die Amplitude und der Frequenz identisch sein. Da jedoch der Verlustfaktor der Quotient aus dem Realteil und Imaginärteil gebildet werden, kürzen sich die Schiebefaktoren für die Amplitude (siehe Gl. (2.37a)-(2.37) und (2.48a)-(2.48c)) her raus und nur der Schiebefaktor für die Frequenz bleibt übrig.

Im Anschluss wird eine Darstellung eigener Wahl ausgesucht und die Daten auf der y-Achse geschoben.

Zum besseren Verständnis kann Abbildung 2.16 betrachtet werden. Wenn wie in Abbildung 2.16(b) eine glatte/wohldefinierte Kurve entsteht, ist dies eine Bestätigung der Vorhersage, dass sich die Spektralform nicht ändert und damit die Temperatur-Zeit-Superposition gilt.

Es kann dabei passieren, dass einzelne gemessene Spektren keinen α -Peak aufweisen und an

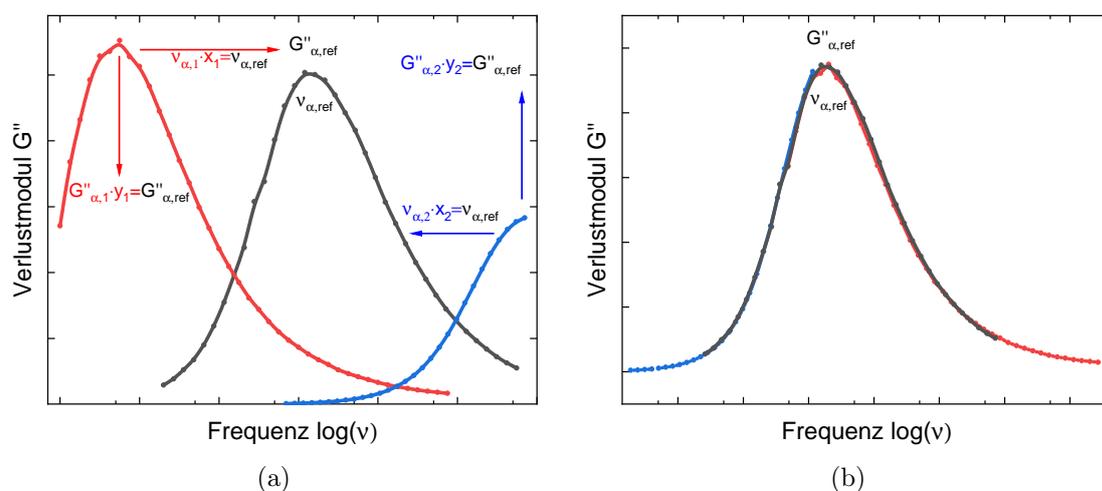


Abb. 2.16: Abgebildet sind einzelne gemessene Spektren, welche mithilfe von Verschiebungsfaktoren x_1, x_2, y_1 und y_2 an die Referenzdaten geschoben werden.

(a) Einzelne gemessene Spektren. Die Pfeile deuten die auszuführenden Verschiebungen für eine Masterkurven an.

(b) Masterkurve bestehend aus einzelnen gemessenen Spektren.

Daten herangeschoben werden, welche einen α -Peak besitzen. Für Spektren mit einem Peak wird Peak-Picking durchgeführt. Durch die Schiebefaktoren und Rückrechnung der hypothetischen Peak-Positionen ergibt sich ein größerer Bereich an Relaxationszeiten. In diesem Fall sind aufgetragene Relaxationszeiten τ mit erkennbaren Peaks in den folgenden Kapiteln als volle Symbole dargestellt. Nur durch Superposition bestimmbare/bestimmte dagegen mit einem leeren Symbol dargestellt.

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

Schwefelsäure (SA) und Phosphorsäure (PA) stellen sehr prominente Säuren in der Industrie dar [6, 7]. Diese beiden Säuren werden benötigt für die Herstellung von Düngemitteln, Insektiziden, sie sind wichtig für die Nahrungs- und Kosmetikbranche und es werden enorme Mengen in der Industrie hiervon produziert. PA und SA sind bei Raumtemperatur flüssig und haben eine sehr einfache Struktur, wie in Abbildung 3.1 gezeigt. Dabei sind die Strukturen von Phosphorsäure (Abb. 3.1 rechts) und Schwefelsäure (Abb. 3.1 links) sehr ähnlich. Weiterhin sind sie sehr gut wasserlöslich [52], was zumindest teilweise Grund für den breiten Anwendungsbereich ist. Weiterhin sind Säuren und ihre Hydrate bekannt für ihre hohe Leitfähigkeit [53, 54], auch wenn der Ursprung der hohen Leitfähigkeit noch unklar ist. Neben dem industriellen Nutzungszweig, ist auch ein Beobachten von SA und PA in der Natur möglich. In der Atmosphäre tauchen diese als Komponenten von Clustern und bei Säureregen auf. Ebenso sind sie relevant in der Astrophysik [55, 56]. Aufgrund der besonderen kryogenen Eigenschaft, dass wässrige Lösungen (Säurehydrate) nicht ohne weiteres kristallisieren und bei tiefen Temperaturen eher Glasübergänge zu beobachten sind, wurden Wasseranteile in astronomischen Objekten detektiert. Gerade bei PA wird oft angedeutet, dass es die höchste intrinsische Leitfähigkeit unter allen Substanzen aufweist [57, 58]. In Wasser gelöste Schwefelsäure mit ihrem sehr effizienten Ladungstransport, führte 1839 zur Entdeckung der Brennstoffzelle durch Sir William Robert Grove [59].

In aktuellerer Zeit hat PA seine Vielfalt für diese Art von Applikationen durch z.B. mit Phosphorsäure dotierte Polymere [60] bewiesen. Momentan werden Polymer-Elektrolyt-basierte Membranen verwendet, um verschiedene Abschnitte einer Brennstoffzelle zu separieren, was einen selektiven Protonentransfer ermöglicht [61]. Aus praktischen Gründen müssen diese Membranen eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweisen und großem mechanischen und thermischen Stress widerstehen [57].

Bei Dissoziation von Säuren können in Abhängigkeit der Anzahl von Säure-OH-Gruppen entsprechend viele Protonen (genauer H^+) abgegeben werden (Protonendonatoren) und weitere Ionen (HSO_4^- , $H_2PO_4^-$, H_3O^+ , etc.) dabei entstehen [62]. Somit stellen Säure-Verbindungen Modellsysteme zur Untersuchung der Protonenleitfähigkeit dar.

Speziell Phosphorsäure zeigt die Besonderheit, welche in der Arbeit [9] gezeigt wird, dass zwischen der elektrischen und mechanischen Relaxation eine Entkopplung herrscht. Aufgrund der Entkopplung kann ein Vehikularmechanismus ausgeschlossen werden, welcher eine direkte Verbindung zwischen Masse und Ladungstransport voraussetzt. Dabei könnte ein lokalisier-

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

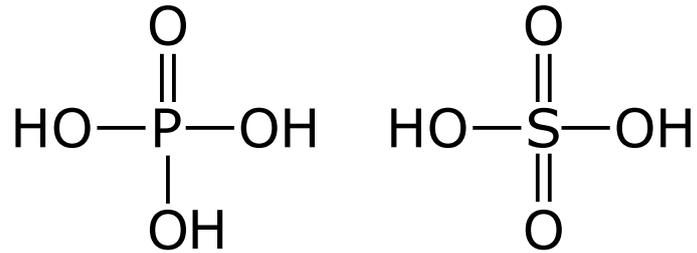


Abb. 3.1: Struktur von Phosphorsäure (H₃PO₄) (links) und Schwefelsäure (H₂SO₄) (rechts).

ter Protonentransfer zwischen benachbarten Molekülen [58] oder ein kooperativer Grotthus ähnlicher Mechanismus [63] eine Rolle spielen.

Eine Beobachtung auf Grundlage der Raman-Spektroskopie ist, dass für hochkonzentrierte Wasserlösungen von Schwefelsäure gilt: „complete ionization is realized at low temperatures“ [64]. Aus diesem Grund ist die Untersuchung von Säuren als Ionenleiter für die vorliegende Arbeit attraktiv.

Daher werden in diesem Abschnitt verschiedene Säurehydrate mit unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen ($^2\text{H}, ^{18}\text{O}$) genauer betrachtet. Diese sollen über einen weiten Temperatur- und Frequenzbereich mithilfe der rheologischen und dielektrischen Spektroskopie erforscht werden. Speziell der Temperaturbereich um den Glasübergang ist hierbei von Interesse, wo das Entkoppeln der Struktur- und Ladungsdynamik beobachtbar wird. In diesem Kapitel soll auf folgende Fragen eine Antwort gefunden werden. Wie unterschiedlich sind die Leitfähigkeitsantworten von verschiedenen Säurehydraten untereinander, verglichen mit denen von typischen ionenleitfähigen Materialien? Können theoretische und phänomologische Konzepte, welche auf Ionendynamik angewendet und entwickelt wurden, ebenso auf Protonenleitfähigkeit angewandt werden? Wie allgemeingültig sind Leitfähigkeits-Isotopen-Effekte in Säurehydraten? Wie stark beeinflussen diese Effekte das viskoelastische Verhalten von diesen Materialien? Ist es ebenfalls möglich, eine Signatur der Protonendynamik in schermechanischen Antworten von Säurehydraten wiederzufinden?

Als Anmerkung gibt es einige aufgezeigte experimentelle Probleme im Anhang.

3.1 Generische dielektrische Antwort der Säurehydrate

Viele ionische Systeme zeigen untereinander ähnliche Spektralformen [38,65,66]. Dabei wurde von unserer Gruppe herausgefunden, dass viele dielektrische Antworten mithilfe des Random-Barrier-Modells (RBM) beschreibbar sind. Dabei hat das RBM keine freien Parameter für die Spektralform und eine erfolgreiche Beschreibung durch dieses Modells impliziert eine generische Spektralform. Im Fall unterschiedlicher Ladungstransportmechanismen ist es interessant, ob diese trotz entsprechend anderer Leitfähigkeit ebenfalls vergleichbare Spektralformen aufweisen.

In Abbildung 3.2 werden neben den Dielektrik-Literaturdaten für Schwefelsäure-Trihydrat (SA3H), Schwefelsäure-Tetrahydrat (SA4H), Schwefelsäure-Hexahydrat (SA6H) und Phosphorsäure-Monohydrat (PA1H) aus den Literaturdaten der Quellen [8,9], die selbst gemessenen und hinzugefügten Dielektrikdaten von deuteriertem Schwefelsäure-Tetrahydrat (SA4D) und deuteriertem Phosphorsäure Monohydrat (PA1D) präsentiert. Die PA1D-Probe wurde von Sigma Aldrich als wässrige deuterierte Phosphorsäure mit 85 wt% angegeben. Die SA4D-Probe war nicht direkt bei Händlern käuflich erwerbbar. Es wurde von Sigma Aldrich eine deuterierte Schwefelsäure mit einer Konzentration von 99 wt% erworben und mit D₂O zu SA4D verdünnt.

In den Abbildungen 3.2(a-f) ist der Realteil $\epsilon'(\nu)$ der komplexen Permittivität ϵ^* und in (g-l) der Realteil $\sigma'(\nu)$ der komplexen Leitfähigkeit σ^* dargestellt. In den $\epsilon'(\nu)$ -Kurven kann je eine Relaxationsstufe identifiziert werden, welche von einem Elektrodenpolarisation-Effekt zu niederen Frequenzen hin überlagert wird. Dies ist erkennbar als abfallender Anteil mit konstanter Steigung. Dabei ist die Elektrodenpolarisation als Artefakt zu werten. Hingegen ist die Relaxationsstufe Hinweis auf einen materialspezifischen Leitfähigkeitsprozess, welcher sich bei zunehmenden Temperaturen zu höheren Frequenzen verschiebt und die Relaxationstufen größer werden („Anti-Curie-Verhalten“ [67]).

In den $\sigma'(\nu)$ -Kurven kann ein Plateau (DC-Plateau) zu niederen Frequenzen hin beobachtet werden, während zu höheren Frequenzen eine gleichbleibende Steigung angenommen wird (AC-Bereich). Im Bereich dazwischen wird ein Übergang beobachtet, der sich durch eine Steigungsänderung verdeutlicht, deren Position mit einer charakteristischen Frequenz ν_0 beschreibbar ist. Zu niederen Temperaturen hin verringern sich die Werte des DC-Plateau σ_{DC} und die Frequenz ν_0 verschiebt sich zu niederen Frequenzen.

Was trotz unterschiedlicher Grade der Hydratation und Strukturen anhand von Abbildung 3.2 ersichtlich wird, ist dass sich alle dielektrischen Antwortfunktionen der gezeigten Säuren in ihrer Form ähneln. Weiterhin ist diese Form häufig bei ionenleitenden Materialien zu beobachten [31,38,66,67]. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die dielektrischen Antworten aufgrund einer generischen Form folgen.

Da das RBM die Ladungsdynamik in ionischen Leitern beschreibt, ist es naheliegend auch die bisherigen Dielektrik-Spektren von Säurehydraten mit diesem Modell zu untersuchen. Um dies genauer zu betrachten, wurde das normierte Random-Barrier-Modell (RBM) an die Daten angelegt, wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben. Hierdurch wird überprüft, ob das RBM auch für die Dielektrik-Daten von Säurehydraten anwendbar ist. Das Angleichen der RBM-

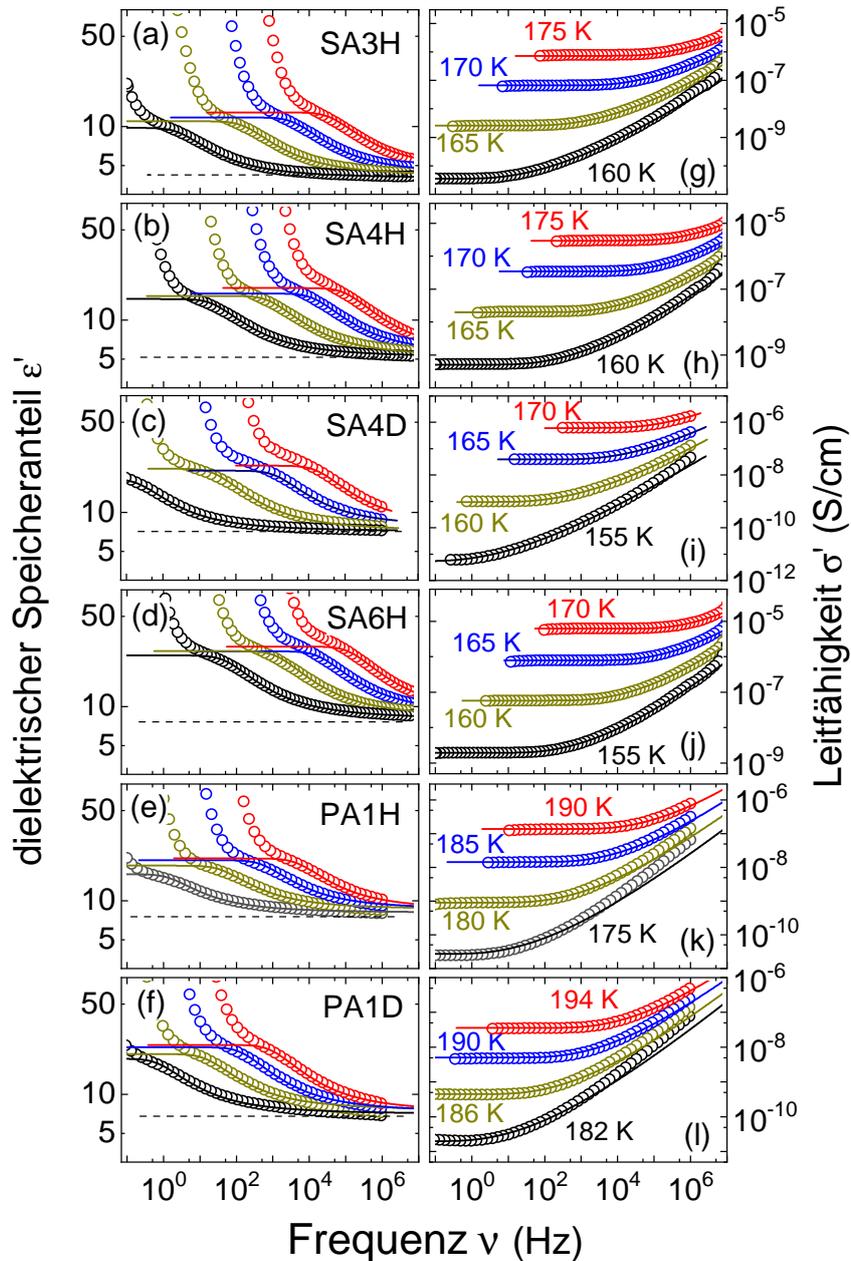


Abb. 3.2: Die dielektrischen Antwortfunktionen von SA3H, SA4H, SA4D, SA6H, PA1H und PA1D sind für verschiedene Temperaturen, als Realteil der Permittivität $\epsilon'(\nu)$ [(a)-(f)] und der Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ [(g)-(l)], dargestellt. Die durchgehenden Linien repräsentieren das RBM. Die horizontal gestrichelte Linie in der Permittivität stellt das hochfrequenz Plateau ϵ_∞ dar. Es sollte angemerkt werden, dass das angelegte RBM, die tieferen Frequenzen in $\epsilon'(\nu)$ nicht beschreibt, wo die Elektrodenpolarisation dominiert. Ebenso können die in $\sigma'(\nu)$ Daten für PA1H und PA1D bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen nicht mit dem RBM beschrieben werden.

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

Kurven mit den Spektren ist in Abbildung 3.2 als durchgezogene Linien mit gleicher Farbe für die entsprechenden Temperaturen durchgeführt worden. Die Parameter σ_{DC} , ω_0 und $\Delta\varepsilon$ sind in Tabelle 3.1 enthalten. Nachfolgend wird die RBM-Gleichung aus Kapitel 2.3.2 nochmal aufgeführt:

$$\ln \bar{\sigma} = i \frac{\bar{\nu}}{\bar{\sigma}} \left[1 + \frac{8}{3} i \frac{\bar{\nu}}{\bar{\sigma}} \right]^{-1/3} \quad \text{siehe Gl. (2.23) .}$$

Für SA3H, SA4H, SA4D und SA6H ist unter Vernachlässigung des Elektrodenpolarisations-Artefaktes ein sehr guter Überlapp der Modellvorhersage und der Rohdaten von $\varepsilon'(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ zu beobachten. Jedoch ist für PA1H und PA1D im $\sigma'(\nu)$ -Anteil eine sichtliche Abweichung erkennbar. Dies verdeutlicht sich in $\sigma(\nu)$ durch eine unterschiedliche Steigung im Hochfrequenzbereich. Die Abweichung zwischen den Rohdaten und dem RBM, vergrößert sich mit abnehmender Temperatur. Der Grund hierfür ist vermutlich ein zweiter Prozess, und da das RBM nur für einen Prozess betrachtet wurde, sind Diskrepanzen zwischen Modell und Messdaten zu erwarten.

Mit den drei Schiebefaktoren (ν , σ , ε_∞) aus dem RBM können wir für die Schwefelsäure Hydrate $\sigma'(\nu)$ und $\varepsilon'(\nu)$ beschreiben. Damit können wir die Daten in die verschiedenen Real- und Imaginärteile des Modulus, Permittivität und der Leitfähigkeit umrechnen. Dazu ist wie im Theoriekapitel 2.3.2 erwähnt, ε_∞ notwendig.

Ein wichtiger empirischer Ausdruck zur Charakterisierung von dielektrischen Relaxationsprozessen für Ionenleiter ist von Barton, Nakajima und Namikawa aufgestellt worden, welcher als BNN-Gleichung bezeichnet wird [68–71]. Der Ausdruck ist in Gleichung (3.1)

$$\sigma_{DC} = p\omega_0\varepsilon_0\Delta\varepsilon \quad \text{BNN-Gleichung} \quad (3.1)$$

dargestellt. Er enthält eine Materialkonstante p , welche für viele ionische Systeme einen Wert von ungefähr von Eins hat [72], die makroskopische Leitfähigkeit σ_0 , die Kreisfrequenz $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, sowie die dielektrischen Stärke $\Delta\varepsilon$. Diese Gleichung ist insbesondere deshalb interessant, da es eine makroskopische Größe σ_{DC} mit einer mikroskopischen Größe ω_0 (interpretiert als Sprungrate von Ladungsträgern) in Beziehung setzt. Dieser empirische Ausdruck hat sich für viele ionischen Leiter als gültig gezeigt [34, 35]. An dieser Stelle soll geprüft werden, ob er auch für Säurehydrate funktioniert.

Nach Tabelle 3.1 ergibt sich für die Säurehydrate ein Mittelwert von $p = 0,89 \pm 0,13$. Dies bedeutet, dass der Wert etwas zwischen den verschiedenen Säurehydraten variiert. Die BNN-Analyse lässt vermuten, dass der dielektrische Relaxationsprozess der Säurehydrate seinen Ursprung in der Dynamik von nahezu freien Ladungen hat. In Anbetracht der vergleichsweise komplexen Säurehydrat-Strukturen, ist dies ein erwähnenswertes Resultat. Es gibt, wie bereits erwähnt, verschiedene Ionen und damit möglicherweise auch verschiedene Dipole, die sich in den Hydraten ausbilden können. Die Tabelle 3.1 zur BNN-Gleichung lässt einen primär

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

Probe	T (K)	σ_{DC} (S/cm)	ω_0 (1/s)	$\Delta\varepsilon$	p
SA3H	165	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$4,3 \cdot 10^3$	6,5	1,03
SA4H	165	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^4$	10,7	0,96
SA4D	160	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^4$	16,4	0,85
SA6H	160	$5,8 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^4$	20,5	0,91
PA1H	180	$9,0 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^3$	13,0	0,80
PA1D	186	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^2$	16,5	0,80

Tabelle 3.1: Ermittelte p -Konstanten aus Gleichung 3.1 für eine ausgewählten Proben-temperatur, zusammen mit den aus dem RBM bestimmten Parametern σ_{DC} , ω_0 und $\Delta\varepsilon$. Bei der ausgewählten Temperatur wurde darauf geachtet, dass der Übergang zwischen AC- und DC-Bereich sich ungefähr mittig im gemessenen Frequenzbereich befindet.

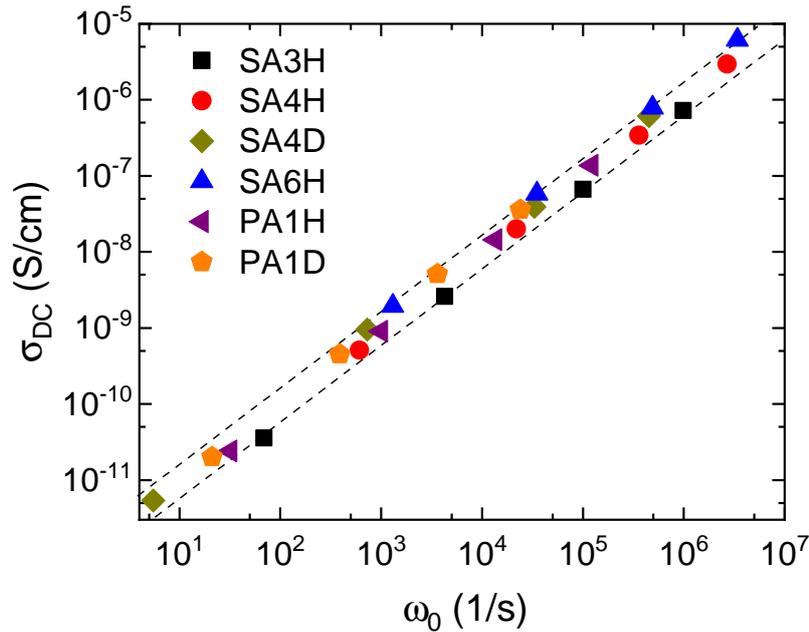


Abb. 3.3: Die in Tabelle 3.1 gelisteten Parameter für die Leitfähigkeit σ_{DC} und die charakteristische Frequenz ω_0 aus dem RBM (Abb. 3.2) sind gegeneinander aufgetragen. Die gestrichelten Linien mit der Steigung Eins demonstrieren die gute Anwendbarkeit der BNN-Gleichung für die gezeigten Säurehydrate.

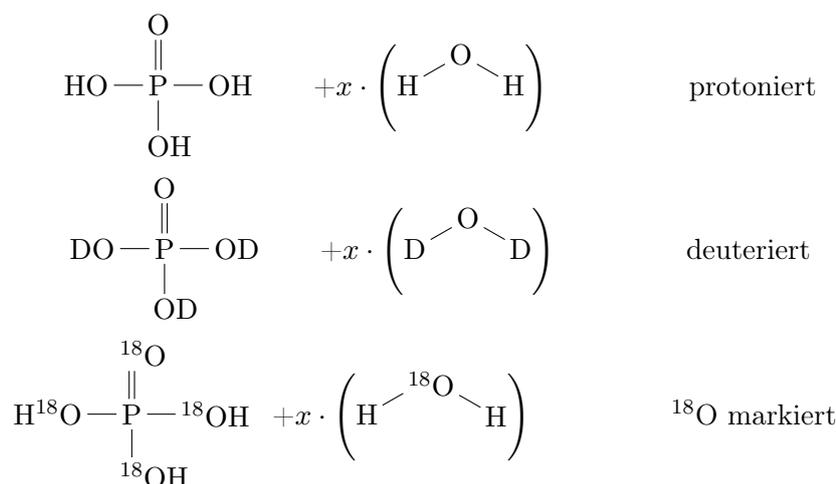
ionischen Effekt vermuten. Allerdings wird mit zunehmender Hydratisierung der Schwefelsäure von SA3H zu SA6H eine Abnahme des p Wertes beobachtbar. Ebenso sind die beiden Phosphorsäurehydrate mit $p \approx 0,80$ nicht vernachlässigbar kleiner als 1. Gegebenfalls spielen hier die Dipolmomente für die Relaxationsstärken doch eine Rolle, oder aber etwas nimmt Einfluss, was erst in späteren Arbeiten geklärt werden kann. Ebenso ist ein Sprung des p -Wertes zwischen SA4H und SA4D erkennbar, während dieser keine Variation in PA1H und PA1D aufweist. Möglicherweise liegt dies an unterschiedlichen Ladungstransport-Mechanismen. Dies ist jedoch ebenfalls zu klären.

Auch wenn andere Möglichkeiten nicht restlos ausgeschlossen werden können, zeigen die bisherigen experimentellen Daten und Beobachtungen die Tendenz, dass es sich bei diesem System in erster Linie um Translationsbewegungen von freien Ladungen handelt und nicht um Reorientierungen von Dipolmomenten. Die dielektrische Stärke $\Delta\varepsilon$ in Abbildung 3.2 weist für alle Materialien, wie bereits erwähnt, ein Anti-Curie-Verhalten auf. Dieses Verhalten scheint eine Besonderheit von Leitfähigkeitsprozessen zu sein, welches auch in ionischen Materialien auftritt, die aufgrund ihrer Struktur nahezu frei von permanenten Dipolmomenten sind [67, 73–75].

Unabhängig von der starken Variation des Wasseranteils, zeigen die Säurehydrate ein $\Delta\varepsilon$ in der Größenordnung, welche vergleichbar mit der von ionischen Flüssigkeiten ist [67]. Obwohl im Vergleich SA3H und SA6H ein deutlich unterschiedliches $\Delta\varepsilon$ aufweisen, zeigen dennoch beide einen sehr ähnlichen p -Parameter. Das deutet darauf hin, dass unter isochronen Bedingungen (hier konstantem ω_0), die Entwicklung von $\Delta\varepsilon$ korreliert ist mit dem Gleichgewichtsleitfähigkeit σ_{DC} . Dies wiederum impliziert und unterstreicht, dass der Leitfähigkeitsprozess von SA3H und SA6H, wie für die anderen Säurehydrate, die Translationsdynamik von freien Ladungsträger als den dominanten Relaxationsmechanismus gemeinsam haben.

3.2 Isotopeneffekt

Da wir in Kapitel 3.1 die Phosphorsäure-Monohydrate hinsichtlich des RBM als nicht-einfache Flüssigkeiten identifiziert haben (siehe Abb. 3.2 (e),(f)) und die elektrische Leitfähigkeit durch Protonentransport zustande kommt, soll hier auf drei Isotope genauer eingegangen werden, um mehr Informationen über diesen Prozess zu erlangen. Zur Verdeutlichung der Isotopenunterschiede, sind diese nachfolgend dargestellt.



Da für das ^{18}O -Isotop lediglich eine Gewichtskonzentration von 77 wt% (=Gewichtsprozent) bei Sigma-Aldrich erhältlich war, wurden die direkt erworbenen PA1H (85 wt%)- und PA1D- (85 wt%)-Proben auf 80 wt% für protonierte und 79 wt% für das deutertierte Säurehydrat entsprechend mit protoniertem oder deutertiertem Wasser verdünnt. Die beim Händler angegebene Isotopenreinheit liegt bei 95 %. Dazu werden die folgenden Gleichungen verwendet. Dafür wird zunächst der Molanteil von $\text{H}_2\ ^{18}\text{O}$ bei einer Gewichtskonzentration von 77 wt% bestimmt.

$$\chi = \frac{m_x}{m_x + z \cdot m_y} \quad (3.2)$$

$$m_y = \frac{x}{y} \cdot m_x \quad (3.3)$$

Dabei gehört die Masse m_x zur Ursprungskonzentration, während m_y die Masse der Zielkonzentration χ ist. Die Parameter x und y sind entsprechend die dazugehörigen Gewichtskonzentrationen. In diesem Fall stellt z das Verhältnis von Wassermolekülen pro einem Phosphorsäuremoleküle dar. In Tabelle 3.2 sind die Konzentrationen und der Molanteil an Wasser- und Säuremoleküle für die unterschiedlichen Proben angegeben. Der Wert R in der Tabelle ist angelehnt an eine Schreibweise aus mehreren Quellen wie z.B. [76, 77] und bezeichnet das Molarverhältnis von Wasser und Phosphorpentoxid $\text{H}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$.

In Abbildung 3.4 wird ein direkter Vergleich der Dielektrik-Antwortfunktionen $M''(\nu)$, $\epsilon'(\nu)$

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

Isotope	Bezeichnung	M_{PA} (g mol ⁻¹)	M_{Wasser} (g mol ⁻¹)	χ_{Probe} (%)	z	R
protoniert	PA1,4H	98	18	80	1.4	5,8
deutertiert	PA1,4D	101	20	79	1.4	5,7
¹⁸ O markiert	PA1,4 ¹⁸ O(*)	106	20	77	1.5	6,0
protoniert	PA1H(*)	98	18	85	0,9	4,8
deutertiert	PA1D(*)	101	20	85	0,9	4,8

Tabelle 3.2: Molare Massen des Säure- und des Wasseranteils der protonierten, deutertierten und ¹⁸O markierten Probe. Zudem ist der gemessene Gewichtsanteil χ_{Probe} für eine Probe mit z Wassermoleküle auf ein Phosphorsäuremolekül aufgelistet. Der Stern hinter den Bezeichnungen deutet darauf hin, dass die Probe wie vom Händler erhalten vermessen wurde. Der Einfach halber werden im Kapitel die Proben für das ungefähre Phosphorsäuremonohydrat $z=1$ oder aber als $z=1,4$ bezeichnet. Daraus ergeben sich für PAzH und PAzD die Bezeichnungen PA1H, PA1D, PA1,4H, PA1,4D und PA1,4¹⁸O(*) .

und $\sigma'(\nu)$ der Phosphorsäurehydrate mit drei unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung (protoniert, deutertiert, ¹⁸O) für die Temperatur 174 K gezeigt.

Im Verlustmodulus $M''(\nu)$ (Abb. 3.4(a)) ist ein Leitfähigkeits-Peak für die deutertierte Probe bei ≈ 1 Hz erkennbar. Für die protonierte- und ¹⁸O-Probe liegen die Leitfähigkeits-Peaks bei ungefähr 10^2 Hz - 10^3 Hz und damit in der logarithmischen Darstellung näher beieinander als bei der deutertierten Probe.

In allen drei Darstellungsformen sind die ¹⁸O markierte und protonierte Probe näher beieinander als die deutertierte Probe. Dies wird auch in Abbildung 3.5 deutlich, wo die Relaxationszeiten anhand der Peaks in $M''(\nu)$ bestimmt wurden. Dies ist mit dem nicht deckungsgleichen Daten zwischen ¹⁸O und dem protonierten ein Hinweis sein, dass die größere Molekülmasse und die gleichbleibende H⁺-Masse einen begünstigenden Effekt auf den Ladungstransport hat. Eine mögliche Interpretation ist, dass H⁺ eine geringere räumliche Behinderung bei gerichteter Bewegung durch die restlichen Moleküle erfährt.

In Abbildung 3.5 sind die aus den Peaks des Verlustmodulus $M''(\nu)$ ermittelten Relaxationszeiten für die protonierte, deutertierte und ¹⁸O markierte Proben aufgetragen. Die vollen Symbole stellen direkt abgelesene charakteristische Frequenzen dar, wo $M''(\nu)$ ein Maximum annimmt. Die offenen Symbole stellen charakteristische Frequenzen dar, welche sich aus einer Frequenz-Temperatur-Superposition ergeben haben.

Die aus der dielektrischen Spektroskopie bestimmten Relaxationszeiten zeigen ein interessantes Krümmungsverhalten. In der Abbildung 3.5 ist erkennbar, dass in den dielektrischen Daten der drei Proben bei den höheren Temperaturen ein VFT-Verhalten aufweisen. Im Tieftemperatur-Bereich von 6,2-6,4 (1/K) zeigt sich allerdings ein Arrhenius-Verhalten. Dies ist eine Signatur für einen flüssig-fest Übergang. Der Ladungstransport im VFT-Bereich ist sensitiv auf die strukturelle Dynamik. Für den Arrhenius Bereich wurde eine Regression der Form

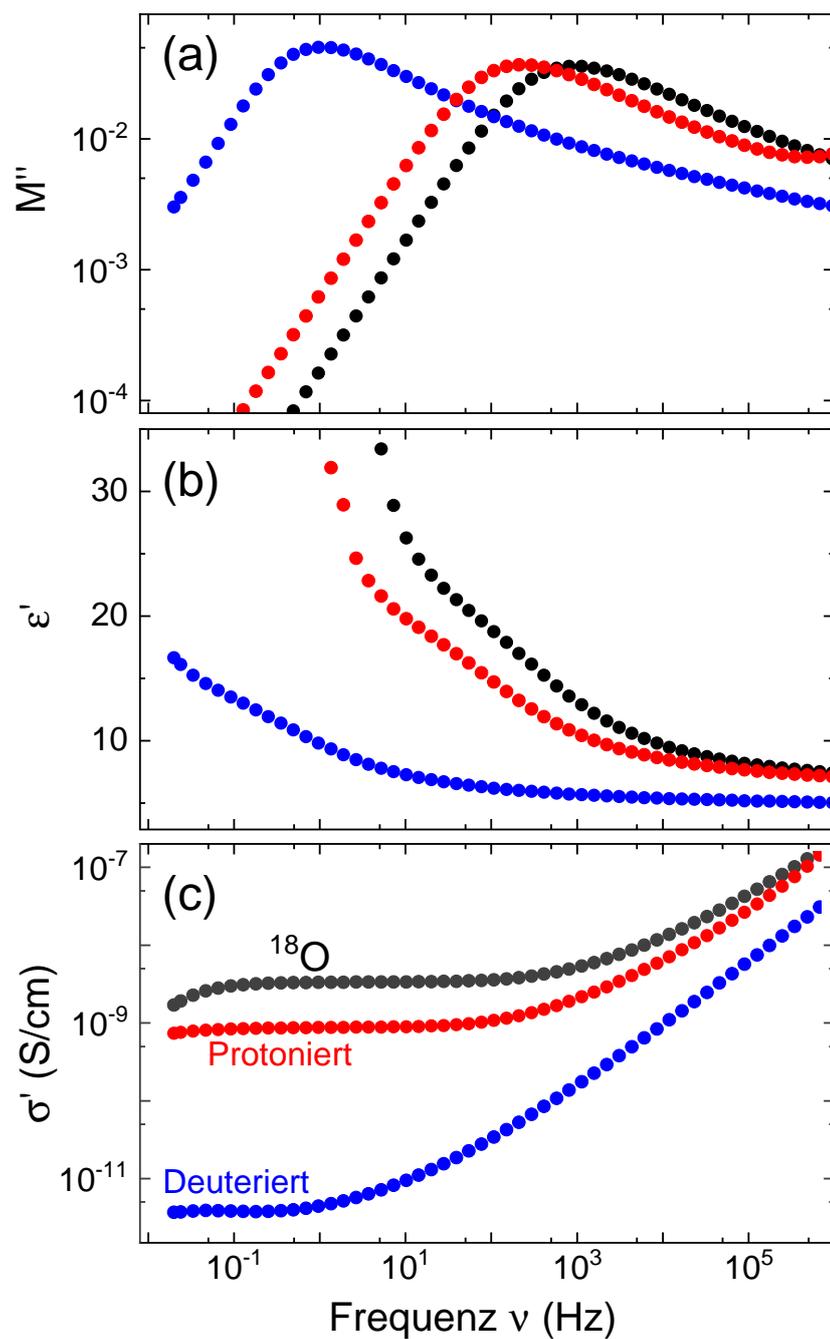


Abb. 3.4: Vergleich der dielektrischen Antwortfunktionen $M''(\nu)$ (a), $\epsilon'(\nu)$ (b) und $\sigma'(\nu)$ (c) der Phosphorsäurehydrate mit unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen (Protoniert: PA1,4H, Deuteriert: PA1,4D, O^{18} : PA1,4 ^{18}O) alle gemessen bei der Temperatur $T=174\text{ K}$.

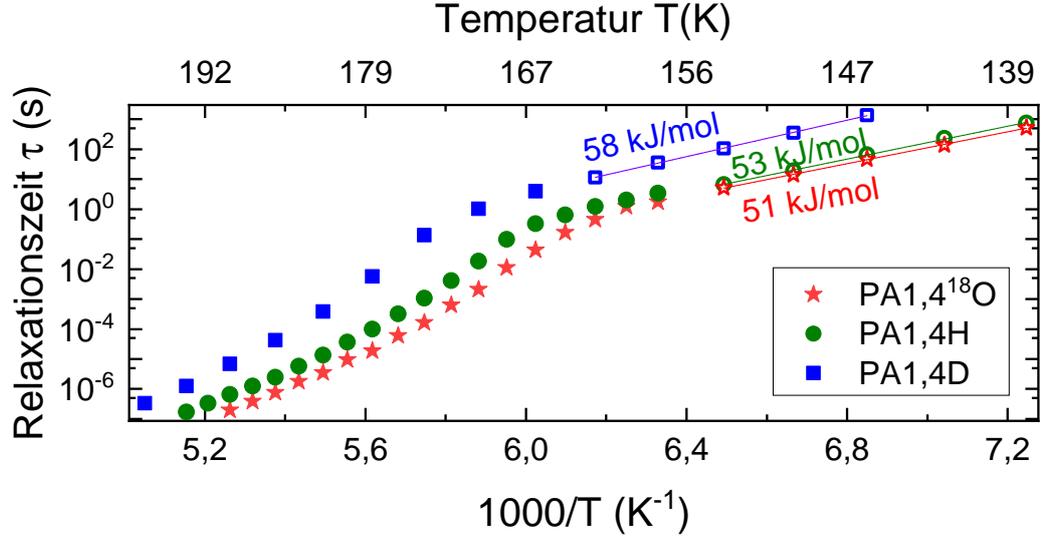


Abb. 3.5: Dielektrische und rheologische Relaxationszeiten der drei Isotopologe (protoniert, deuteriert, ^{18}O markiert) bei ungefähr $z=1,4$ Wassermoleküle pro Säuremolekül. Die vollen Symbole sind aus direkt abgelesenen charakteristischen Frequenzen im Modul $M''(\nu)$ ermittelt. Die leeren Symbole sind aus einer Superposition abgeleitet. Die Daten der protonierten Probe stimmen gut mit denen aus der Quelle [58] überein.

Probe	E_a [kJ/mol]	τ_0 [s]
protoniert	$52,52 \pm 0,74$	$10^{-17 \pm 1}$
Deuteriert	$58,20 \pm 0,47$	$10^{-18 \pm 1}$
^{18}O	$50,89 \pm 0,72$	$10^{-17 \pm 1}$

Tabelle 3.3: Ermittelte Größen E_a und τ_0 aus einer Achsen angepassten (halb-dekadisch) linearen Regression in Abb. 3.5.

$$\log_{10}(\tau) = a + b \cdot \frac{1000}{T} \quad (3.4)$$

durchgeführt. Aus den Koeffizienten a und b lassen sich die Parameter für τ_0 über den y-Achsenabstand und die Aktivierungsenergie E_a aus der Steigung bestimmen.

Da die Aktivierungsenergie E_a wie in Gleichung (2.1) zu sehen, in die Relaxationszeit über den Faktor $\exp(E_a/(R \cdot T))$, mit der allgemeinen Gaskonstanten R , eingeht, muss zu der Steigung b der Faktor $1000 \cdot \ln(10) \cdot R$ multipliziert werden. Die Resultate sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Alle Aktivierungsenergien für die Phosphorsäure-Isotope liegen im Bereich von 50-60 kJ/mol und damit im gleichen Bereich wie im Artikel [9] beschrieben. Dies lässt auf eine gewisse Universalität der Aktivierungsenergien schlussfolgern.

Womit lässt sich diese Aktivierungsenergie vergleichen? Da Säurehydrate einige Gemeinsamkeiten mit ionischen Flüssigkeiten haben, ist es interessant zunächst die Aktivierungsenergien zu vergleichen. In Quelle [75] wird für die ionische Flüssigkeit ein Zusammenhang zwischen den Coulomb-Kräften, den elastischen Kräften und dem Molekülradius von Ionen gefunden. Dabei befindet sich das absolute Minimum der Aktivierungsenergien bei ungefähr 75 kJ mol^{-1} für einen Ionenradius von ungefähr $0,2 \text{ nm}$. Damit liegen die Aktivierungsenergien der ionischen Flüssigkeiten über denjenigen der Phosphorsäurehydrate, siehe Tabelle 3.3. Diese beiden Stoffklassen sind somit in dieser Hinsicht nicht vergleichbar. Quelle [78] behandelt wasserreiche Mischungen von unterschiedlichen hydrophilen Substanzen, deren Aktivierungsenergien im Temperaturbereich unter T_{Glas} untersucht wurden. Dabei kam ein Wert für alle Substanzen um die 52 kJ mol^{-1} heraus. Dieser Wert liegt nah an den Aktivierungsenergien in Tabelle 3.3. Dies lässt schlussfolgern, dass Säurehydrate ebenfalls der Klasse der Protonenleiter zuzuordnen sind und kein ionischer Transportmechanismus vorliegt.

3.3 Phosphorsäure-Hydrate als Modellsysteme für Protonentransport

Wie in Kapitel 3 erwähnt, beruht die elektrische Leitfähigkeit von Phosphorsäure auf einen Protonentransport [58].

Was allerdings unklar bleibt ist, ob und wie sich ein Protonentransfer in der mechanischen Spektroskopie auswirkt. Bei einem Vehikularsystem wäre die Annahme einer engen Kopplung zwischen mechanischer und Ladungsrelaxation naheliegend. Für den Fall des Protonentransfers sähe es anders aus: Hier ist der Ladungstransport von H^+ -Ladungsträgern primär relevant, wohingegen dieser in der mechanischen Spektroskopie nur einen kleinen Beitrag liefern sollte. Mit dieser Überlegung müsste ein zusätzliches Neutron an den Protonen (D^+) zu einer signifikant Diskrepanz zwischen der Dielektrik und Rheologie führen.

In Abbildung 3.6 sind die Schermodul, für PA1H (a und c) und PA1D (b und d) abgebildet. In $G'(\nu)$ (siehe Abb. 3.6(c,d)) für PA1H ist ein $G_{\infty} \approx 9 \text{ GPa}$ und für PA1D ein Wert von $G_{\infty} \approx 8 \text{ GPa}$ erkennbar. Diese Werte sind gegenüber denjenigen von nicht assoziierten Polymeren und Alkoholen als sehr hoch zu verstehen [79, 80]. Jedoch sollten diese Werte als ungefähre Werte verstanden werden, da die Schersteifigkeit der Probe nicht mehr vernachlässigbar ist gegenüber der Schersteifigkeit des Messstabes. Der Messstab besteht nach Herstellerangabe aus 1.4404 Stahl und dieser Werkstoff hat ein Elastizitätsmodul von ungefähr 200 GPa bei 20°C [81, 82]. Nach unserem Wissensstand sind dies die - mit der Literatur verglichen - bisher größten gemessenen Werte.

In $G''(\nu)$ (siehe Abb. 3.6(a,b)) ist ein Anti-Curie-Verhalten für die α -Peaks deutlich sichtbar. Weiterhin ist bei Beobachtung der rechten Flanken des α -Peaks eine Variation der asymmetrischen Verbreiterung erkennbar. Dabei ist die Tendenz, dass bei abnehmender Temperatur die Verbreiterung zunimmt. Aufgrund dessen kann direkt gesagt werden, dass eine Frequenz-Temperatur-Superposition nicht möglich ist. Da allerdings in $G'(\nu)$ ein monotonen und keine sprunghafte Veränderungen erscheinen, ist eine Kristallisation oder Phasenseparation auszu-

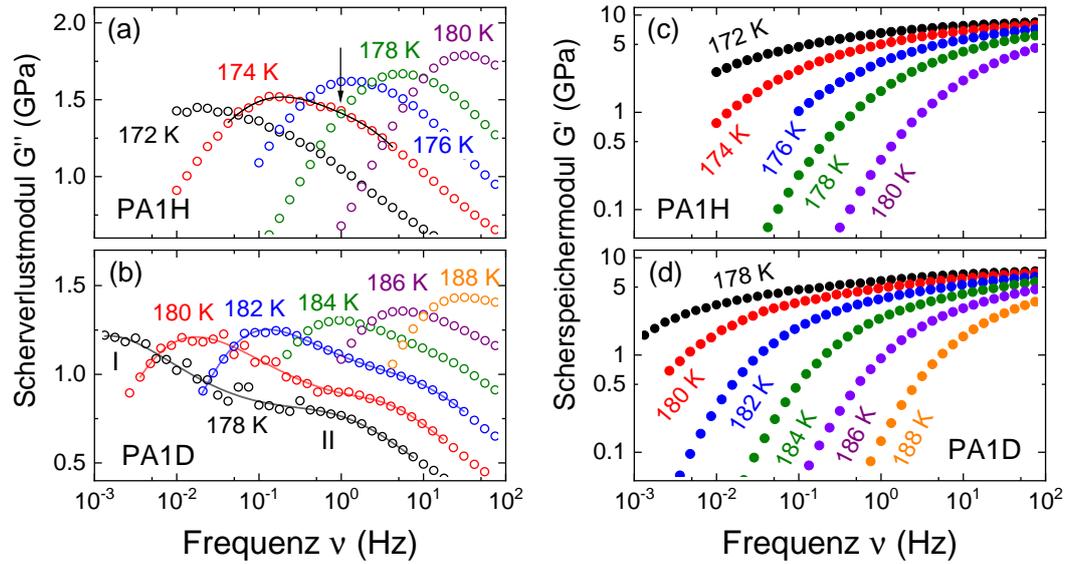


Abb. 3.6: Die aufgenommenen Scher-Verlustmodul-Spektren für PA1H (a) und PA1D (b) für mehrere Temperaturen. Die durchgezogene Linie stellt die Summe aus der Interpolation einer Cole-Davidson- und einer Cole-Cole-Funktion dar. Der Pfeil bei PA1H stellt die charakteristische Frequenz des Leitfähigkeitsrelaxationsprozesses aus dem dielektrischen Spektrum dergleichen Temperatur dar.

schließen. Folglich ist am naheliegendsten, dass die variierende Verbreitung auf einen zweiten Prozess mit unterschiedlicher Frequenz-Temperatur-Abhängigkeit zurückgeht.

Die Linie bei 174 K von PA1H repräsentiert eine Regression für zwei additive Peaks. Die Daten bei der Temperatur 174 K wurden deshalb verwendet, weil dort die Temperaturverbreiterung am besten zu sehen und auch noch die Steigung links vom Hauptprozess erkennbar ist. Dabei wurde eine Cole-Davidson-Funktion wie in Gleichung (2.52c) als Peakform zu den geringeren Frequenzen hin gewählt. Grund hierfür ist die Steigung links vom Peak, welche geschätzt den Wert Eins hat, während auf der rechten Seite eine asymmetrische Verbreiterung erkennbar ist. Zu größeren Frequenzen wurde dagegen eine Cole-Cole-Funktion verwendet, welche symmetrische Verbreiterungen abbilden kann. Dabei markiert der Pfeil die Position für den vorhergesagten sekundären Prozess. Die Werte aus der Regression sind als grobes Maß zur Bestimmung der charakteristischen Frequenzen zu verstehen, da aufgrund der nah beieinander liegenden Prozesse die Unsicherheit der Regressionsparameter entsprechend groß sind.

In Abbildung 3.6 (b und d) kann für PA1D deutlich eine rechte Flanke bei den Temperaturen 178-182 K in $G''(\nu)$ ausgemacht werden. Hier ist ein zweiter Prozess deutlich leichter identifizierbar. Dabei wird angenommen, dass es sich bei dem Prozess um den gleichen wie in den Abbildungen a und c für PA1H handelt. Anhand der verglichenen Peakpositionen bei den Temperaturen 178 K und 180 K für PA1D und PA1H kann direkt ein Isotopen-Effekt beobachtet werden. Die Frequenzpositionen der Peaks variieren bei gleichen Temperaturen von PA1H und PA1D zwischen drei und vier Dekaden. Dies ist in der Rheologie, der nach unserem Wissen,

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

bisher größte gemessene Isotopeneffekt. Da der schnellere Prozess II in der Position wahrscheinlich am dielektrischen Prozess bei gleicher Temperatur liegt, haben wir die Vermutung angestellt, dass beide Prozesse die gleiche mikroskopische Ursache haben. Die Linien stellen die gleiche Regression wie für PA1H dar. Die Peakposition des schnelleren Prozesses wurde bei der Regression mithilfe des Ladungsrelaxationsprozesses aus den dielektrischen Modulus $M''(\nu)$ Daten für PA1D als Startparameter festgelegt. Durch die Verwendung der charakteristischen Frequenz aus der Dielektrik und des deutlich sichtbareren zweiten Prozesses, sind die Unsicherheit für die Regressionsparameter geringer. Die Regressionslinien beschreiben die Messdaten gut. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Annahme der Gemeinsamkeit zwischen dem Prozess II und dem Prozess aus der dielektrischen Spektroskopie korrekt ist.

Aus den bisherigen Informationen aus den Kapiteln 3.3 (Rheologie) und 3.1 (Dielektrik) wird die Abbildung 3.7 erstellt. Diese Abbildung zeigt beide Zeitskalen aus der rheologischen und dielektrischen Spektroskopie von PA1H und PA1D. Weiterhin befindet sich in (b) ein Inset, welches einen direkten Vergleich zwischen den rheologischen und dielektrischen PA1D Daten für eine Temperatur zeigt.

Die Temperaturabhängigkeit des rheologischen Hauptprozesses sieht ähnlich wie diejenige für „normale“ Glasbildner aus. Dies ist ein klarer Hinweis darauf, dass es sich bei dem rheologischen Hauptprozess um den strukturellen Prozess handelt.

Die Kreuze in Abbildung 3.7 stellen dielektrische Literaturdaten [76] dar, welche aus den Peak-Positionen des Verlustmodulus $M''(\nu)$ ermittelt wurden. Sowohl für die Dielektrik-Daten von PA1H als auch von PA1D zeigen die Literaturdaten eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten.

Die dielektrischen Relaxationszeiten sind durchgehend länger als anhand der Rheologiedaten des strukturellen Prozesses ermittelt. Für die Ladungsdynamik ist bei höheren Temperaturen ($T > T_g$) ein VFT-artiges Verhalten erkennbar. Hingegen zeichnet sich bei niederen Temperaturen ($T < T_g$) ein Übergang zu einem Arrhenius-Verhalten ab. Dabei ist der Knick zwischen den beiden Verhalten an der Position der Glasübergänge zu sehen. Die Relaxationszeit für den zweiten rheologischen Prozess von PA1H und PA1D stimmen mit den entsprechenden Dielektrikdaten überein. Das Inset-Bild, welches für eine Temperatur bei PA1D die Rheologie- und Dielektrik Daten vergleicht, zeigt dass die amplitudennormierten $G''(\nu)$ und $M''(\nu)$ die Peakpositionen, des zweiten rheologischen Prozesses und mit denen des dielektrischen Hauptprozess übereinstimmen. Dies bedeutet, dass in der Rheologie ein entkoppelter Ladungsprozess beobachtet werden kann.

Für ein besseres Verständnis des Isotopeneffektes soll das Sauerstoff Isotop ^{18}O das zuvor in den Säurehydraten betrachtete ^{16}O ersetzen. Allerdings soll in dem Säurehydrat das Wasserstoffisotop (^1H). Auch wenn in Kapitel 3.2 kurz auf ein einzelnes dielektrisches Spektrum eingegangen wurde, sollen hier noch einmal die rheologischen und dielektrischen Spektren temperaturabhängig verglichen werden. Die rheologischen und dielektrischen Daten werden im Folgenden mit den zuvor gezeigten Daten abgeglichen und in einen Kontext eingeordnet.

Das ^{18}O markierte Phosphorsäurehydrat wurde wie erhalten direkt in der Rheologie und

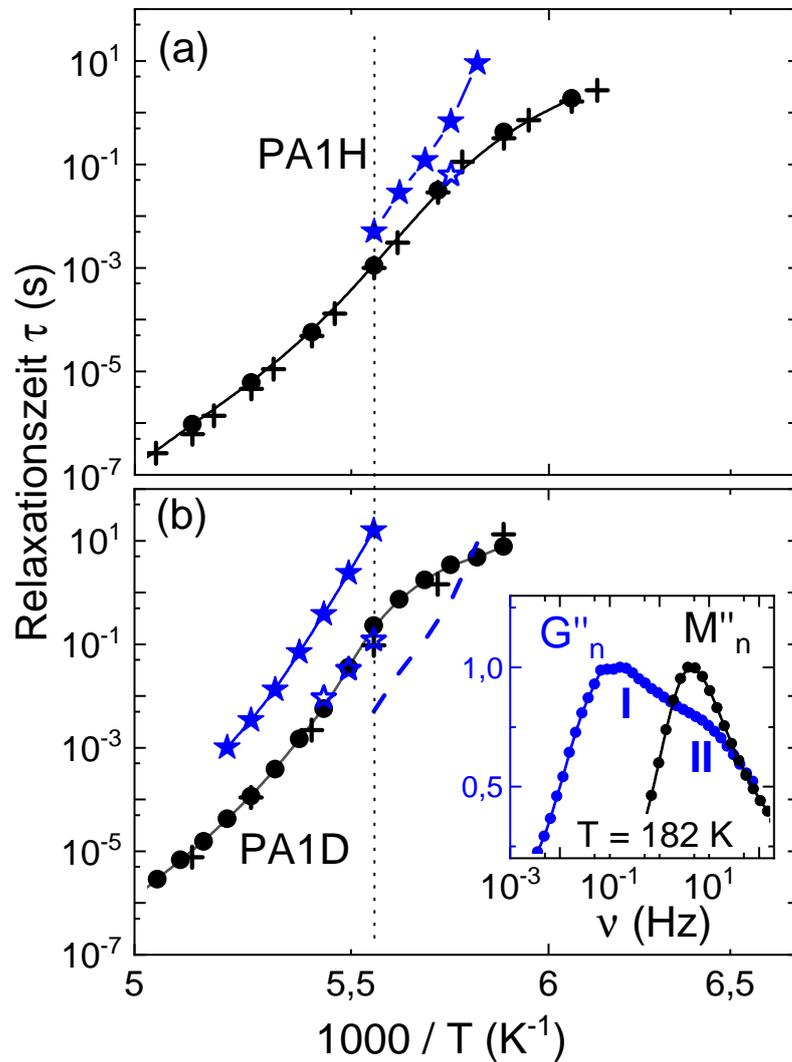


Abb. 3.7: Rheologische und dielektrische Relaxationszeiten für PA1H (a) und PA1D (b). Die blau gefüllten Sterne und die schwarzen Punkte sind abgelesen von der Maxima-Position in $G''(\nu)$ und $M''(\nu)$. Die offenen blauen Sterne stellen den schnelleren mechanischen Prozess dar, welcher über die Interpolation, in Abbildung 3.6, ermittelt wurden. Die schwarzen Kreuz/Plus-Symbole sind Dielektrik Daten, welche aus der Referenz [76] entnommen sind. Die gefüllten Kreise sind die selbst gemessenen Vergleichsmessungen. Die schwarze senkrechte gestrichelte Linie hebt die Isotopenverschiebung für $T=178$ K hervor. Die blau gestrichelte Linie in (b) dargestellt, bildet den mechanischen Prozess von PA1H zum Vergleich nochmal ab. Der Bild-einschub/Inset in (b) stellt die auf den Peak normierten Spektren bei 182 K aus der Rheologie $G''_n(\nu)$ und aus der Dielektrik $M''_n(\nu)$ für PA1D vergleichsweise dar. Dabei kann demonstriert werden dass der schnelle rheologische Prozess (II), an der selben Position wie der Prozess aus der Dielektrik vorzufinden ist. Die Verbindungslinien dienen lediglich der Augenführung.

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

Dielektrik gemessen. Ein höherer Säureanteil als 77% konnte nicht direkt bei Händlern erworben werden. Deshalb mussten zum besseren Vergleich die protonierte und deuterierten Säuren verdünnt werden. Eine Übersicht der Molarverhältnisse kann Tabelle 3.2 entnommen werden.

In der Abbildung 3.8 werden Messdaten für das in Kapitel 3.2 bereits angesprochene PA1,4¹⁸O denen von PA1,4H aus der dielektrischen Spektroskopie verglichen. Dabei wird beim Vergleich des Hauptprozesses bei gleichen Temperaturen deutlich, dass das ¹⁸O markierte versetzte Phosphorsäurehydrat eine geringfügig schnellere Dynamik (> 1 Dekade) zeigt als die protonierte Variante. Dies kann durch die leicht unterschiedlichen Hydratationsgrade erklärt werden. Ebenso ist die Temperaturentwicklung der Hauptprozess-Peaks sowie der Kurvenform, siehe Abbildung 3.8(a) 3.8(b) und 3.8(c), sehr ähnlich. Der Unterschied in der Temperaturentwicklung ist jedoch deutlich größer für PA1,4H und PA1,4¹⁸O gegenüber PA1,4D. Bei PA1,4D sind die Hauptprozess Peaks an vergleichbarer Frequenzposition gegenüber denen von PA1,4¹⁸O und PA1,4D um ungefähr $\Delta T=6$ K höher. Obwohl PA1,4¹⁸O und PA1,4D nahezu identische Phosphorsäure-Molmassen haben. Das unterstreicht noch einmal, dass hier ein Protonentransfer-Mechanismus dominiert, da hierbei H⁺ und D⁺ die primären Ladungstransport-Teilchen sind.

Die tief im Glasbereich aufgenommenen $M''(\nu)$ Daten bei Temperaturen für PA1,4H (140 K), PA1,4¹⁸O (130 K) und PA1,4D (146 K) zeigen keine Peaks mehr, sondern eine sehr kleine Steigung. Dies wird als „nearly-constant-loss“-Verhalten bezeichnet [83, 84] und scheint eine universelle Eigenschaft von Ionenleitern im Glaszustand zu sein. Für alle drei Isotopenzusammensetzungen zeigt sich im gesamten studierten Messbereich, welcher tief im Glasbereich durch den sekundären Prozess dominiert wird, bis hin zu den höheren Temperaturen, wo nur noch die niederfrequente Peakflanke erkennbar ist, kein auffällig abweichendes Verhalten in der Spektralform. Dies gilt allerdings nicht für die Zeitskalen. Auf diese wird im Kapitel eingegangen. Zunächst auf eine andere Messmethode eingegangen, die Rheologie.

Da sich für die Spektralformen bisher in der Rheologie Besonderheiten/Unterschiede im Verhalten zwischen PA1H und PA1D abzeichneten, ist das ¹⁸O-Isotop für das übergeordnete Verständnis von Bedeutung, wobei nur Rheologiedaten zu PA1,4H und PA1,4¹⁸O gemessen und verglichen wurden. Dabei sollten ähnliche Molverhältnisse zwischen Phosphorsäuremoleküle und Wassermoleküle studiert werden. Die rheologischen Messdaten für PA1,4¹⁸O sind in Abbildung 3.9(b) dargestellt. Zur direkten Gegenüberstellung wurden die Daten von PA1,4H hier ebenfalls (3.9(a)) dargestellt. Während in PA1,4H eine asymmetrische Verbreiterung der rechten Peak-Flanke im Scherverlust erkennbar ist, ist eine solche Verbreiterung nicht deutlich in PA1,4¹⁸O. Trotz des signifikanten Wasserstoffanteils ähnelt die rheologische Antwort eher einer nicht assoziierten und nicht polymerisierten Flüssigkeit. Das unterstreicht eine gute Mischfähigkeit beider Phosphorsäurehydrat-Systeme. Die Amplituden in $G''(\nu)$ sind für PA1,4H durchweg geringer als für PA1,4¹⁸O. Weiterhin liegen wie auch in den Dielektrikdaten (Abb. 3.8) die Peak-Positionen in der Rheologie zu gleichen Temperaturen sehr nah (weniger als eine halbe Dekade Unterschied) beieinander. Die Relaxationszeiten und Glasübergänge werden für die vorgestellten Phosphorsäurehydrat Systeme noch in Kapitel 3.6 behandelt.

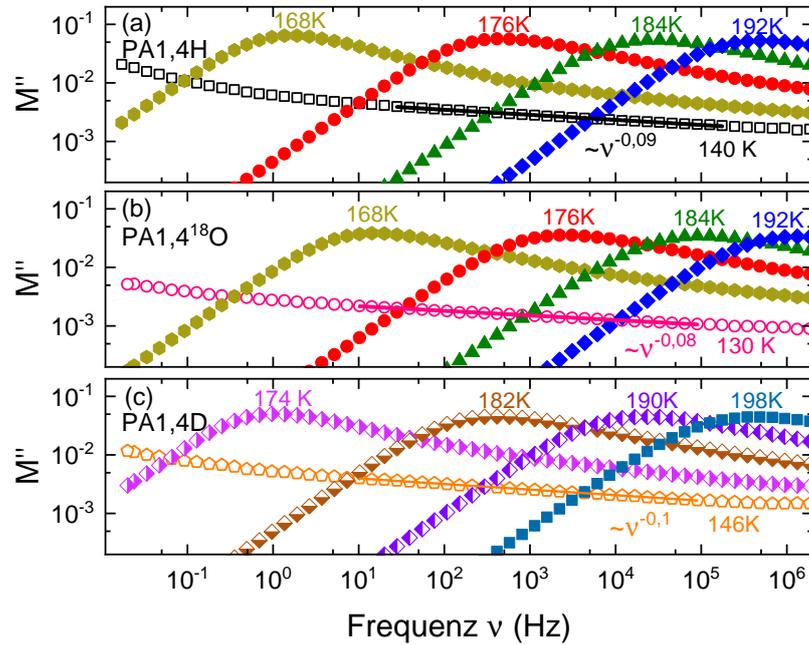


Abb. 3.8: Frequenzabhängiges Verhalten des dielektrischen Verlustmoduls M'' aufgenommen für PA1,4H, PA1,4¹⁸O und PA1,4D. Für die tiefsten Temperaturen wurde jeweils eine durchgezogene Linie dargestellt, welche die Existenz eines nearly-constant-loss Verhaltens nahelegt.

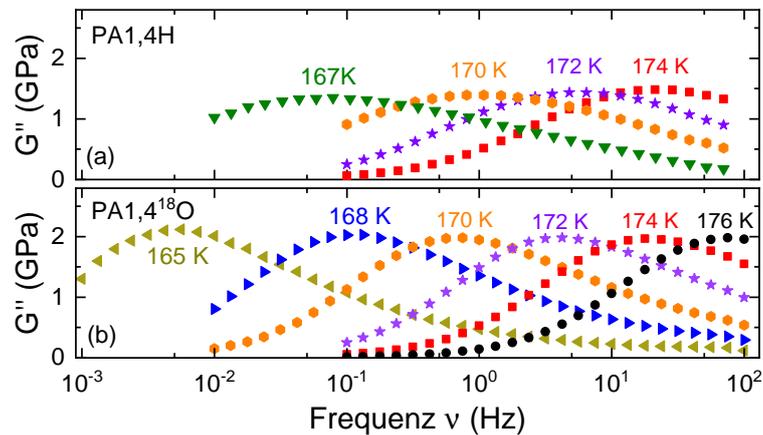


Abb. 3.9: Halblogarithmisches frequenzabhängiges Verhalten bei unterschiedlichen Temperaturen des Scher-Verlustmoduls G'' aufgenommen für (a) PA1,4H und (b) PA1,4¹⁸O.

3.4 Schwefelsäure-Tetrahydrat als Modellsystem für Vehikulartransport

Bis hierhin haben wir mit den Phosphorsäurehydraten uns Systeme mit einem Protonen-Transportmechanismus angeschaut. Dabei unterscheiden sich die strukturelle Relaxation mit der des Ladungstransportes. Wenn die strukturelle Relaxation der selbe Prozess ist wie der Leitfähigkeitsprozess, so dürfte nur ein Prozess in der Rheologie sichtbar sein, sowie dieser Prozess in der charakteristischen Frequenz mit dem aus der Dielektrik überlappen. In diesem Fall beobachten wir einen Vehikular-Transportmechanismus. Bei einem Vehikular-Transportmechanismus werden die Ladungsträger gemeinsam mit den Molekülen transportiert und dementsprechend ist der rheologische und dielektrische Prozess auf den selben Mechanismus zurückzuführen.

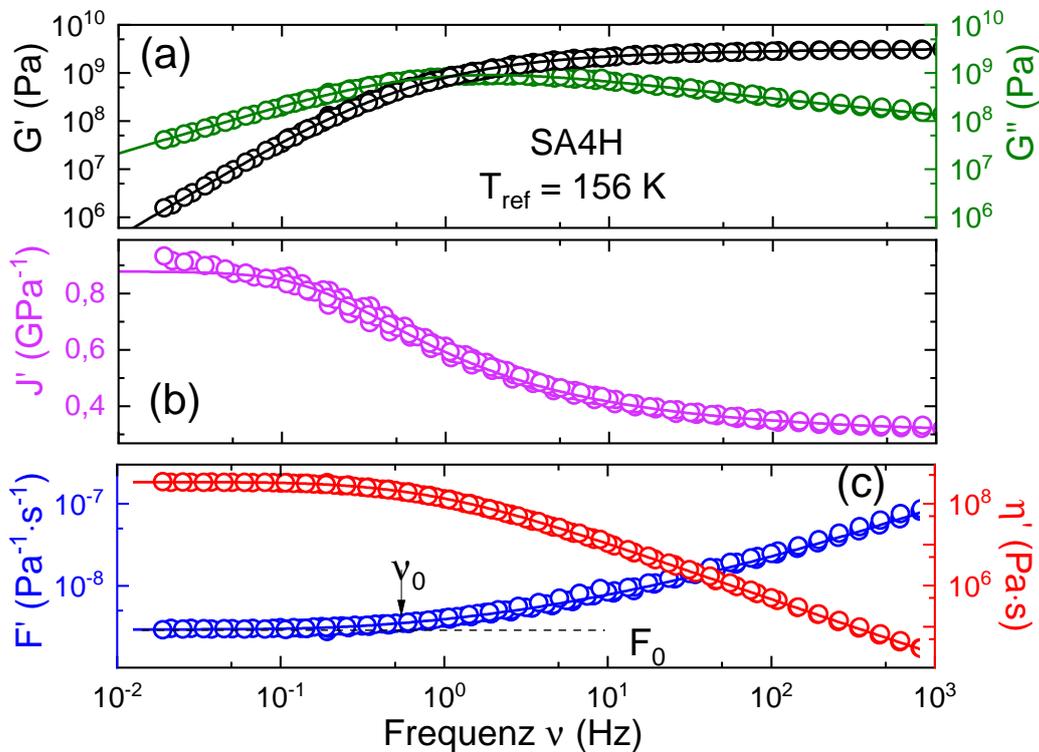


Abb. 3.10: Rheologie-Masterkurven für SA4H für eine Referenztemperatur $T_{\text{ref}}=156 \text{ K}$ in den Darstellungen der Schermodul $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ (a), sowie der Realteile der Komplianz $J'(\nu)$ (b) und der Fluidität $F'(\nu)$ (c). Die Datenpunkte sind als offene Kreise dargestellt. Die Linien repräsentieren das RBM.

In Abbildung 3.10 sind die Masterkurven ($T_{\text{ref}} = 156 \text{ K}$) in unterschiedlichen Darstellungsformen für SA4H (a-c) als offene Kreise präsentiert. Es wird deutlich, dass eine Frequenz-Temperatur-Superposition möglich ist, da in den Masterkurven wohldefinierte Kurvenverläufe beobachtbar sind. Links vom α -Peak ist ein direkter Übergang zur Steigung Eins für $G''(\nu)$ und Zwei für $G'(\nu)$ beobachtbar. Dies bedeutet, dass die Terminalmode erreicht wurde. Da-

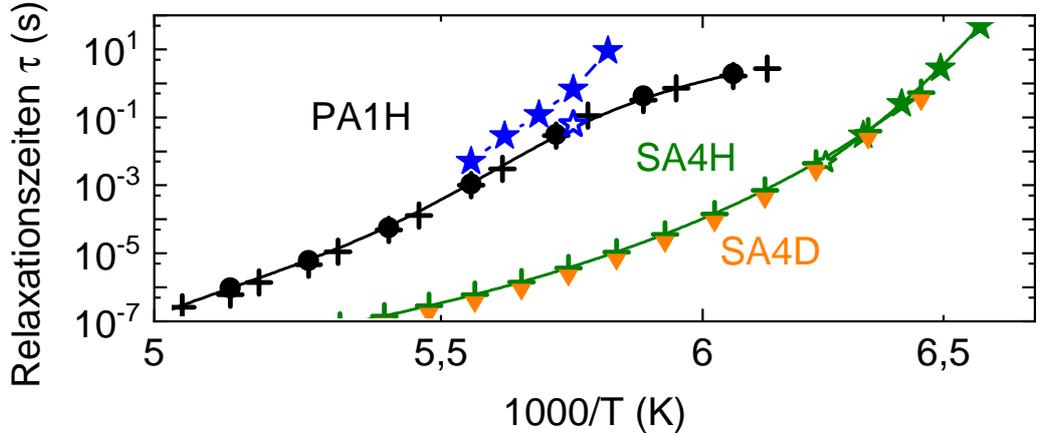


Abb. 3.11: Erweiterung der Abbildung 3.7(a) mit die rheologischen und dielektrischen Daten von SA4H und die dielektrischen Daten von SA4D.

her ist davon auszugehen, dass sich im Messfenster kein zweiter Prozess befindet. Mithilfe des RBM soll nun ein generisches Verhalten der Spektren überprüft werden. Der Ausdruck für das RBM in der Fluiditäts-Darstellung ist Analog zu σ (vgl. Gl. 2.23):

$$\ln(\bar{F}) = i \frac{\bar{\nu}}{\bar{F}} \left[1 + \frac{8}{3} \frac{\bar{\nu}}{\bar{F}} \right]^{-1/3}, \quad (3.5)$$

wobei die normierten Größen $\bar{F} = F^*/F_0$ und $\bar{\nu} = \nu/\nu_\alpha$ auftauchen.

Die Linien in Abbildungen 3.10 repräsentieren das RBM, welches eine gute Überlagerung mit den Messpunkten zeigt. Um eine vollständige Beschreibung zu erhalten, wurde wie in Kapitel 3.1 ein Faktor J_∞ (analog zu ε_∞) in $J'(\nu)$ addiert. Dieser Faktor wurde in den Größen $G' = J'/(J'^2 + J''^2)$, $G'' = J''/(J'^2 + J''^2)$ und $\eta = J''/[2\pi\nu(J'^2 + J''^2)]$ mit berücksichtigt.

In den Darstellungen von $F'(\nu)$, $J'(\nu)$, $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ zeigt das RBM eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Da das RBM eine einzige Spektralform bietet und in der Lage ist, die viskoelastischen Daten für SA4H zu beschreiben, lässt dies die Schlussfolgerungen zu, dass diese Probe ein rheologisches Verhalten zeigt, welches häufig auch bei anderen Glasbildnern (wie z.B. ionischen Flüssigkeiten [67] und weiteren [22, 73]) vorliegt.

Abbildung 3.11 enthält die bisher gezeigten (aus Kapitel 3.1) Leitfähigkeits-Relaxationszeiten für SA4H und SA4D sowie die rheologischen strukturellen-Relaxationszeiten für SA4H. Zu Vergleichszwecken sind noch die Dielektrik- und Rheologie-Relaxationszeiten für PA1H aus Abbildung 3.7 enthalten. Es ist erkennbar, dass SA4H eine schnellere Dynamik als PA1H aufweist. Da die Molekularmassen mit $M_{SA} = 98,1 \text{ g mol}^{-1}$ und $M_{PA} = 98,0 \text{ g mol}^{-1}$ nahezu identisch sind, könnte die unterschiedlich schnelle Dynamik auf Unterschiede des Hydratationsgrades oder der Struktur beruhen. Außerdem stimmen für SA4H die Relaxationszeiten aus

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

der Dielektrik und Rheologie überein. Dies unterstreicht, dass der Masse- und der Ladungstransport auf dem selben Mechanismus beruhen und dass für SA4H ein Vehikularsystem vorherrscht.

Eine interessante Beobachtung zwischen SA4H und SA4D ist, dass die dielektrischen Relaxationszeiten nahezu deckungsgleich sind. Dies impliziert, dass das Ersetzen von Protonen durch Deuteronen nur einen geringfügigen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Säurehydrate hat. Das ist bei Phosphorsäure nicht der Fall. Der Leitfähigkeitsprozess der Phosphorsäurehydrate beruht auf einem Protonentransfer d.h. man hat ein H^+ bzw. ein D^+ als Ladungsüberträger. Damit ist der Masseunterschied mit Faktor Zwei nicht vernachlässigbar.

Beim Vehikularsystem sind schwerere Ionen die Ladungsüberträger. Zwischen SA4H und SA4D entspricht einer Ersetzung von H durch D einen Unterschied von 2 g mol^{-1} (2%). Dieser geringfügige Unterschied bietet eine Erklärung dafür, dass hier nahezu kein Isotopeneffekt beobachtbar ist.

3.5 Mischungen von Phosphorsäure- und Schwefelsäure-Hydraten

Bisher hatten wir uns die rheologischen und dielektrischen Eigenschaften von Phosphorsäurehydraten und Schwefelsäurehydraten getrennt angesehen, da diese grundverschiedene Ladungstransportmechanismen und Entkopplungsstärken zeigen.

PA1H und PA1D weisen den gleichen Ladungstransportmechanismus (Protonentransfer) auf, allerdings unterschiedlich große Entkopplungen. Eine weitere Besonderheit ist, dass beide neben der eigenen protonierten bzw. deuterierten Säure-Struktur, Isotope von Wassermolekülen enthalten. Es ist nicht geklärt, warum eine Entkopplung beobachtbar ist. Möglicherweise verursachen Quanteneffekte die beobachtete Entkopplung [57,85]. Hierbei müssten für PA1H und PA1D aufgrund der Massenänderung zwei unterschiedliche Raten erwartet werden. Eine für Protonen und eine für Deuteronen, welche in der Rate im Exponenten auftaucht [86]. Daher ist es interessant herauszufinden, was eine Mischung der beiden Säurehydrate bewirkt. Szenarien könnten sein, dass ein zweiter Prozess, aufgrund von langsameren/schwereren D^+ und schnelleren/leichteren H^+ (Quanteneffekte) beobachtbar ist oder aber dass sich ein Prozess zeigt, welcher *zwischen* den Einzelkomponenten liegt (nicht auf Quanteneffekte basierender Prozess). Sind zudem die Einflüsse zu denen der dielektrischen Spektroskopie gleich in rheologischen Spektroskopie? Wenn keine Quanteneffekte beitragen, würde erwartet werden dass eine Mischung die Matrix verändert und die strukturelle Relaxation dementsprechend ebenfalls. Dabei würde sich die strukturelle Relaxationszeit zwischen den einzelnen Komponenten befinden. Deshalb ist ebenfalls an dieser Stelle von Interesse, rheologische Messungen auszuführen.

Im Folgenden wird der Einfachheit halber eine molare 1:1 (PA1H + PA1D)-Mischung behandelt, welche ab hier als PA1H/D bezeichnet wird. Zur Präparation wurden die Säurehydrate, direkt wie von Sigma-Aldrich erhalten, in ein Rollrandglas bei Raumtemperatur abgewogen

und mit einer unbenutzten Pipette gerührt bis die Probe homogen war. Zudem wird noch eine molare 1:1 PA1H+SA4H Mischung untersucht. Dabei wurde die vorhandene SA4H Probe verwendet (vgl. Kapitel 3.4) und mit PA1H wie für PA1H/D gemischt.

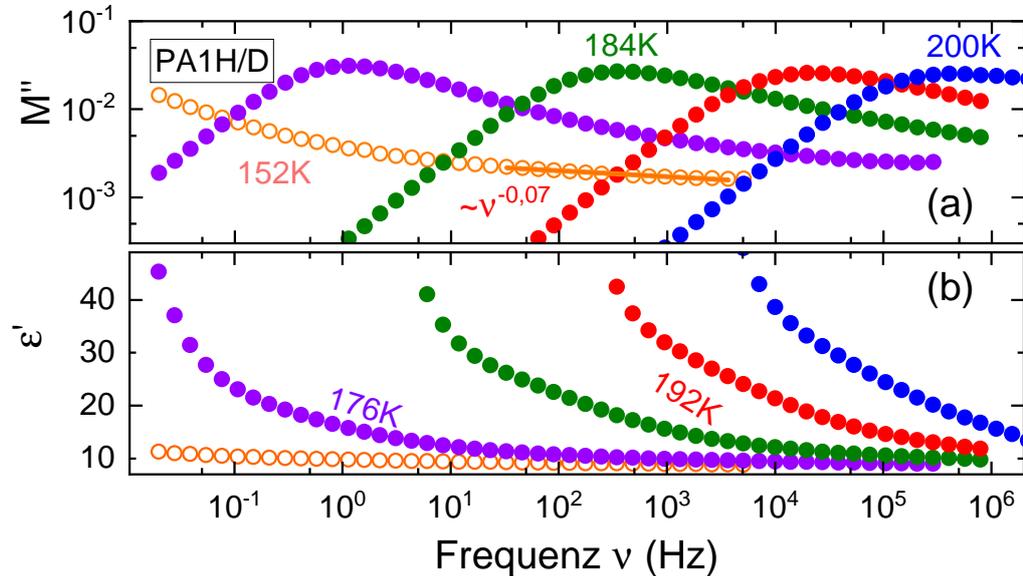


Abb. 3.12: Messdaten (Punkte/Kreise) in den Spektralfunktionen Modulus M'' (a) und dielektrische Funktion ϵ' (b) für die Mischung PA1H/D. Die Gerade stellt eine, “nearly-constant-loss“ in M'' dar.

In Abbildung 3.12 sind Dielektrik-Rohdaten von diesem PA1H/D System in den Darstellungen des Realteil des Modulus $M''(\nu)$ (a) und der Leitfähigkeit $\epsilon'(\nu)$ (b) präsentiert.

Der gemessene Temperaturbereich liegt zwischen 150 K-240 K und die Daten wurden in 2 K Abständen aufgenommen. Dabei sind in Abbildung 3.12 die Temperaturen 152 K, 176 K, 184 K, 192 K und 200 K exemplarisch dargestellt. In $M''(\nu)$ ist ein Peak ohne eine weitere Flanke beobachtbar, d.h. wir sehen keine Bimodalität. Daher ähnelt die Mischung in der Spektralform sehr dem Verhalten der einzelnen Flüssigkeiten.

In Abb. 3.13 sind die Rheologie-Daten von PA1D für die Darstellungen (analog zur Abb.3.12 aus der Dielektrik) des Verlustmoduls $G''(\nu)$ (a) und der Speichercomplianz $J'(\nu)$ (b) abgebildet. Im Verlustmodul $G''(\nu)$ liegen die Peak-Höchstwerte bei ungefähr 1,8 GPa. Links vom Peak ist eine Steigung von Eins (nicht gezeigt) und damit eine Terminalmode erkennbar. Rechts vom Peak ist mit abnehmender Temperatur zunehmend eine Verbreiterung mit temperaturabhängig geringer werdenden Steigung zu sehen, welche ggf. auf einen zweiten Prozess hindeuten könnte. Es ist jedoch keine Schulter sichtbar, weshalb eine Regression nicht möglich ist. Weiterhin kann geschlussfolgert werden, dass eine Zeit-Temperatur-Superposition nicht gilt.

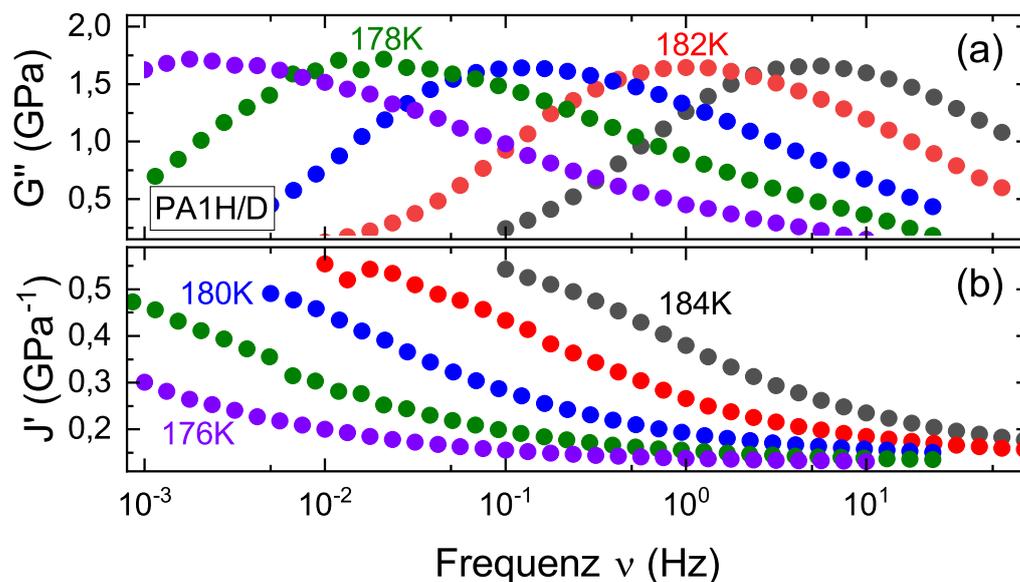


Abb. 3.13: Rohdaten der PA1H/D Mischung für die Temperaturen 176 K, 178 K, 180 K, 182 K und 184 K, in den Darstellungen des Verlustmoduls (a) und der Speicherkomplianz (b).

In Abbildung 3.14 sind die zuvor im Kapitel 3.3 dargestellten rheologische und dielektrische Relaxationszeit für protoniertes (PA1H) und deuteriertes (PA1D) Phosphorsäure-Monohydrat im Zusammenhang mit den τ -Werte der PA1H/D Mischung gezeigt. Für die Temperaturen 176 K und 178 K ist für PA1H/D erkenntlich, dass der Knick in den Dielektrik-Daten dort auftritt, wo in den Rheologie-Daten der Glasübergang (100 s) erkennbar ist. Für die Temperatur 180 K lässt sich dies nur erahnen, da lediglich die letzten zwei Datenpunkte in der Rheologie ein Abweichen von der vorigen Steigung zeigen und damit der Hauptprozess nicht zuverlässig in der Frequenzposition sichtbar ist. Dennoch ist im gleichen Bereich wieder der Hauptprozess-Peak aus der Dielektrik beobachtbar. Dieser Graph kann als Indiz dafür verstanden werden, dass auch in der molaren 1:1 Mischung von PA1H und PA1D der Leitfähigkeitsprozess vermutlich in der Rheologie beobachtbar ist.

Sowohl in der Rheologie als auch in der Dielektrik befindet sich die Hauptprozesse der PA1H/D Mischung zwischen der Einzelkomponenten. Es ist daher keine Entmischung zu erwarten. Die Dynamik des Leitfähigkeitsprozesses in der Dielektrik der Mischung PA1H/D liegt tendenziell etwas näher zu dem protonierten System. Allerdings ist die strukturelle Matrix-Dynamik der Mischung näher an den deuterierten Relaxationszeiten. Daher ist für die Mischung auch eine größere Distanz (Entkopplung) zwischen den Rheologie- und Dielektrik-Daten zu beobachten als für die Einzelkomponenten.

Bis hierhin haben wir die Mischung zweier Protonentransfersysteme von PA1H und PA1D diskutiert und festgestellt, dass diese ebenfalls eine Entkopplung zeigt und keine Quanteneffekte hinsichtlich weiterer Prozesse in der Rheologie und Dielektrik für die Mischung beobachtbar sind.

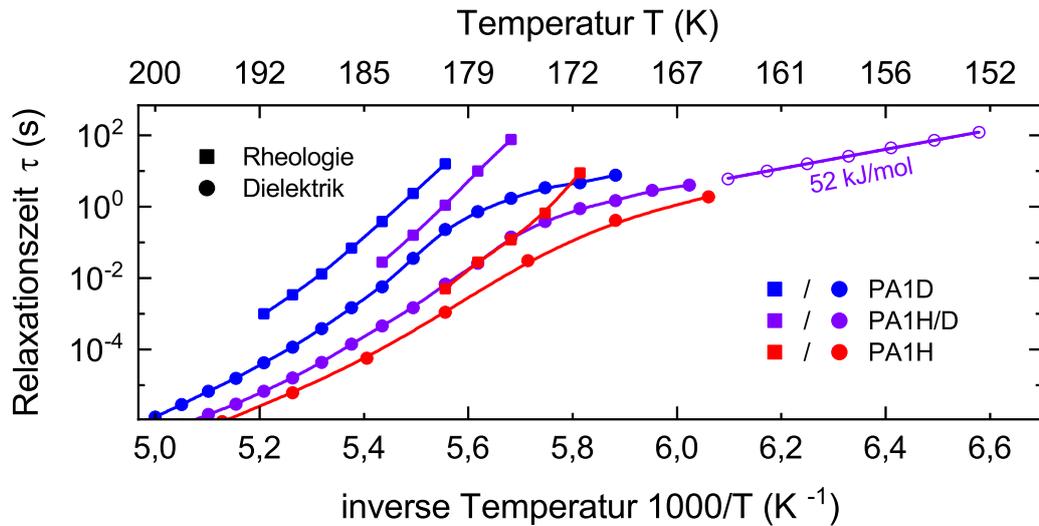


Abb. 3.14: Relaxationszeiten des Hauptprozesses aus den Rheologie- und Dielektrik-Daten der Komponenten PA1H und PA1D (aus Abbildung 3.14) und der molaren 1:1 Mischung PA1H/D. Die Verbindungslinien über den vollen Symbolen dienen der Augenführung. Die Regressionsgerade im Arrhenius-Bereich (offenen Symbolen) und die Aktivierungsenergie wurden wie in Kap. 3.2 erstellt.

Wie verhält sich nun eine Mischung aus Vehikularsystem und Protonentransfersystem? Dafür schauen wir uns die molare 1:1 Mischung von SA4H und PA1H an, welche nachfolgend als PA1H/SA4H bezeichnet wird.

In Abbildung 3.15 sind die Rohdaten (3.15(a und b)) und die daraus gebildete Masterkurve (3.15(c)) in der Modularstellung dieser Mischung zu sehen. Wie im Fall von SA4H kann kein zweiter Prozess (keine Bimodalität) beobachtet werden und die Masterkurve ist wohldefiniert. Da sich der Glasübergang von SA4H bei niedrigeren Temperaturen gegenüber PA1H befindet, kann angenommen werden, dass auch der zweite, in PA1H beobachtete Prozess nicht mehr auf der Hochfrequenz-Tieftemperatur-Seite auftauchen wird. Ein Grund hierfür könnte sein, dass deutlich mehr Wasser aufgrund der größeren Hydratation von SA4H in der Mischung vorliegt als PA1H alleine aufweist. Folglich verhält sich diese Mischung aus einem Vehikularsystem mit Protonentransfersystem wie ein Vehikularsystem. Abbildung 3.16 zeigt die Relaxationszeiten der PA1H/SA4H Mischung, im Vergleich zu denen der Einzelkomponenten. Dabei zeigt die Mischung ein VFT-Verhalten zu höheren Temperaturen und ein Arrhenius-Verhalten bei niedrigen Temperaturen. Weiterhin ist die Relaxationszeit aus den Modul-Daten in Dielektrik und Rheologie voneinander entkoppelt. Obwohl die zuvor gezeigte Masterkurve in Abbildung 3.15 einer einfachen Flüssigkeit gleicht, ist dieses Verhalten nicht in den Relaxationszeiten widerspiegelt. Daher ist es von Interesse in künftigen Arbeiten mehr Konzentrationen zu messen, um einen Grenzwert für die Bimodalität in den rheologischen Spektren zu erkennen und weitere Informationen zu erlangen. Allerdings kann eine physikalische Entmischung ausgeschlossen werden, da die rheologischen und dielektrischen Relaxationszeiten der Mischung sich weitgehendst mittig zwischen denen der Einzelkomponenten befinden. Mit 63 kJ/mol liegt die

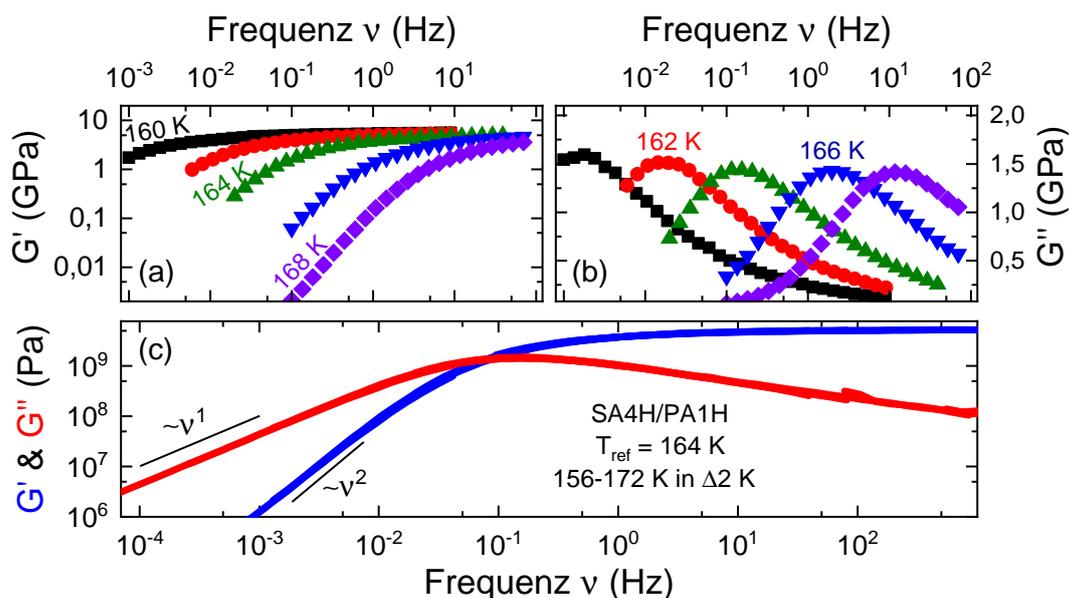


Abb. 3.15: In (a) und (b) sind die rheologischen Rohdaten der 1:1 molaren Mischung von PA1H und SA4H mit der Probenbezeichnung SA4H/PA1H für den Real- und Imaginärteil des Modulus $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ dargestellt. In (c) ist die Masterkurve von SA4H/PA1H in der Moduldarstellung $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ abgebildet.

eingezeichnete Aktivierungsenergie über den bisher ermittelten Aktivierungsenergien, welche sich zwischen 50 kJ/mol und 60 kJ/mol befinden (vgl. Tabelle 3.3). Eine Erklärung hierfür ist nicht offensichtlich. Möglicherweise ist der Arrhenius-Bereich nicht vollständig erreicht.

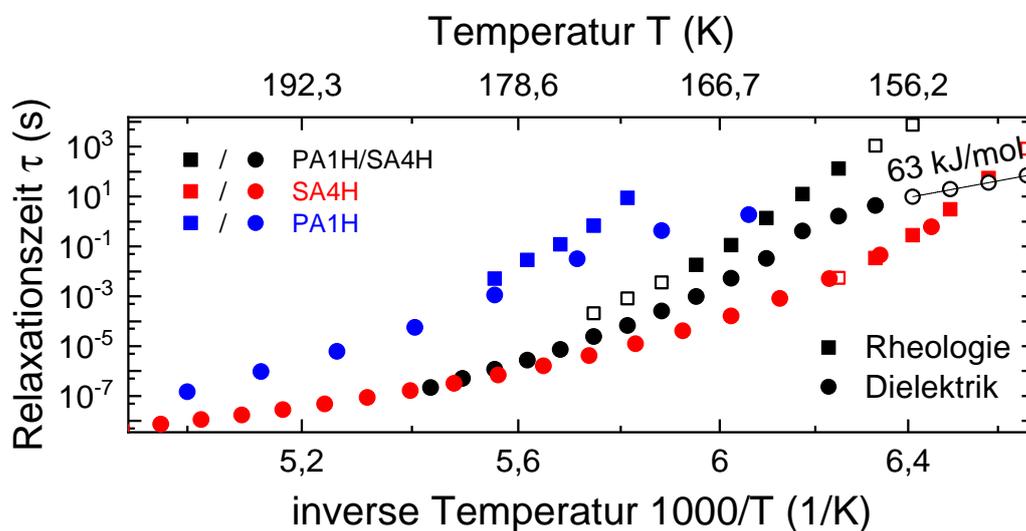


Abb. 3.16: Relaxationszeiten der Einzelkomponenten von PA1H und SA4H sowie der 1:1 molaren Mischung. Die Regressionsgerade im Arrhenius-Bereich und die Aktivierungsenergie wurden wie in Kap. 3.2 erstellt.

3.6 Vergleich dynamischer Eigenschaften von Phosphorsäure-Hydraten, sowie rheologisch und dielektrisch ermittelte Glasübergänge

In den bisherigen Darstellungen sind die verschiedenen Daten nicht alle zusammengefasst und daher ist es schwierig, diese direkt miteinander zu vergleichen. Einerseits liegt dies an der Verschiebung des α -Peaks aufgrund des unterschiedlichen Wasseranteils und der Entkopplung zwischen rheologischer und dielektrischer Antwort, andererseits an der unterschiedlichen Amplitudenmaxima. Daher soll in Abbildung 3.17 eine Gegenüberstellung eines einzelnen Spektrums für alle gemessenen Daten der Phosphorsäurehydrate und deren Isotope gemacht werden. Dabei wurden unterschiedliche Temperaturen für $z=1$ und $z=1,4$ gewählt, damit sich die α -Peaks vollständig innerhalb des Messfensters befinden. Diese Repräsentation bietet einen guten Eindruck der isotypenbezogenen Verschiebung.

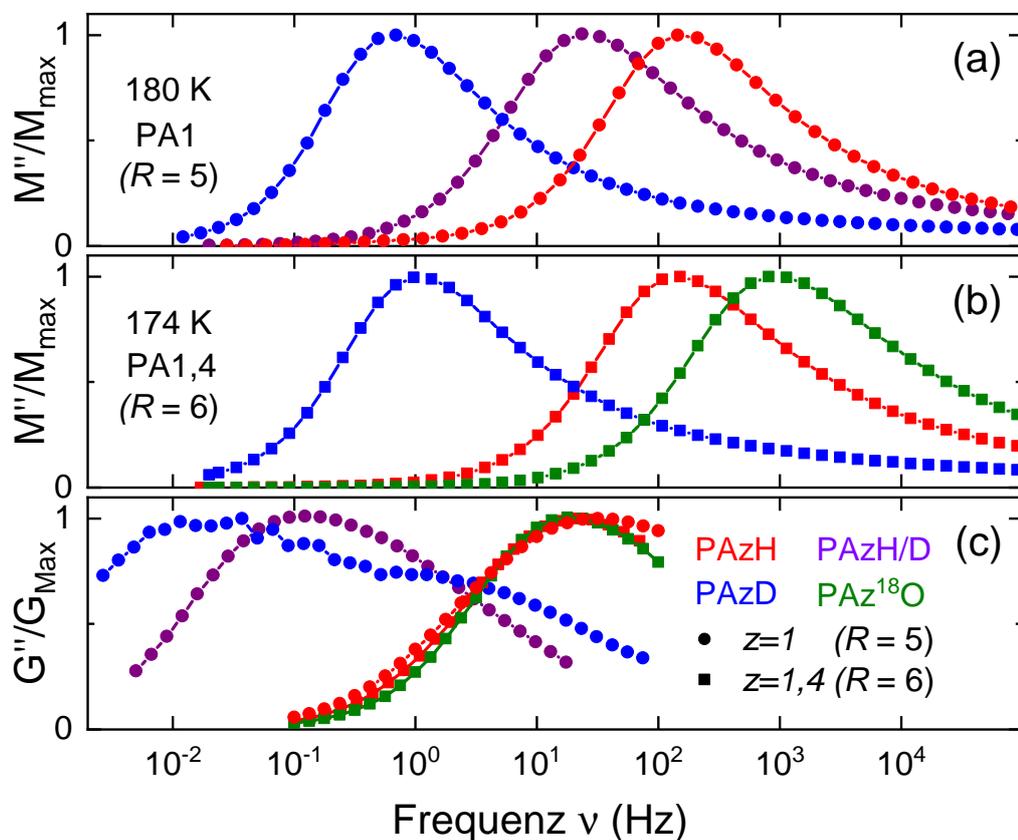


Abb. 3.17: Auf die Amplituden normierten Antworten der zuvor gezeigten Säurehydrate. (a) stellt den isothermen Vergleich bei 180 K der elektrischen Verlustmoduln M'' für $z=1$ dar. (b) stellt den isothermen Vergleich bei 174 K für $R=6$ dar. In (c) sind die scherrheologischen Modul-Antworten G'' zu den oben gezeigten Proben in (a) und (b) für die gleichen Temperaturen ($z=1$, 180 K) und ($z=1,4$, 174 K) dargestellt.

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

In der Abbildung 3.17 werden verschiedene, bereits beobachtete Aspekte nochmal deutlicher. In den Dielektrik-Antworten (a,b) sind keine Auffälligkeiten in der Spektralform zu beobachten. Das substituierte schwerere ^{18}O Phosphorsäurehydrat weist eine schnellere Dynamik in der Ladungsrelaxation auf als die ^{16}O Variante. Erklärt kann die schnellere Dynamik mit Verweis auf Tabelle 3.3. Dort ist ein größerer Wasseranteil ($\Delta z \approx 0,1$) kenntlich.

Beim Vergleich der rheologischen und der elektrischen Modul-Spektren fällt eine Verschiebung der G'' -Peaks im Vergleich zu den M'' -Peaks zu kleineren Frequenzen hin auf. Daraus kann die Erkenntnis gezogen werden, dass in den meisten Fällen die Mobilität der Ladungsträger zumindest zum Teil von der strukturellen Dynamik entkoppelt sein muss. Durch diese Abbildung wird die Allgemeingültigkeit dieser Aussage für die untersuchte Phosphorsäurehydrate deutlich. Die PA1H/D Mischung zeigt in $M''/M_{\max}(\nu)$ keine Bimodalität. Hingegen ist in $G''/G_{\max}(\nu)$ eine Verbreiterung erkennbar, jedoch nicht so deutlich wie in PA1D. Da die Bimodalität sowohl der strukturellen Relaxation als auch dem (entkoppelten) Ladungstransport entstammt, welche beide eine Einwirkung auf die mechanische Antwort haben, ist eine geringere Verbreiterung ein Zeichen für eine geringere Entkopplung der zugrunde liegenden Prozessen.

Die Relaxationszeiten der in Abbildung 3.17 dargestellten Systeme sind in Abbildung 3.18 zusammengefasst. Für die Leitfähigkeitrelaxation, welche aus M'' bestimmt wurde, ist ein komplexes Verhalten beobachtbar. Während sich bei hohen Temperaturen ein super-Arrhenius-Verhalten zeigt, tritt nahe am Glasübergang ein Übergang zu einem Arrhenius-Verhalten auf. Neben den Leitfähigkeitsrelaxationen sind auch die Zeiten der strukturellen Relaxation aus $G''(\nu)$ dargestellt. Wie es bei gut gemischten Flüssigkeiten erwartet wird, befinden sich die resultierenden Relaxationszeiten der Mischung zwischen denen beider Mischpartner [76]. Weiterhin ist erkennbar, dass für alle Proben nahe am Glasübergang T_g die strukturellen Relaxationszeiten (100 s) 2 Dekaden länger sind als die Leitfähigkeitsrelaxationszeit. Hier sei daran erinnert, dass eine Entkopplung zwischen Ladungs- und Massetransport ein Charakteristikum vieler Ionenleiter ist [31, 87].

Die Glasübergangstemperaturen wurden aus der rheologisch ermittelten strukturellen Relaxation und dem Wechsel zwischen VFT und Arrhenius-Verhalten aus der dielektrischen Spektroskopie ermittelten. Dabei wurden die schwarzen Verlängerungsgeraden in Abbildung 3.18 verwendet. Die strukturelle Relaxation wurde mit dem Schnittpunkt zwischen der 100 s Gerade und den Messdaten bzw. der der schwarzen Verlängerungslinie gemacht, während für die Daten aus der dielektrischen Spektroskopie mithilfe des Schnittpunktes der schwarzen Verlängerungsgerade zwischen VFT-Verhalten und Arrhenius-Verhalten gemacht wurden. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass die Verlängerungsgeraden keine Alternative zu akkuraten Messdaten darstellen. Allerdings sind diese ausreichend präzise, um Informationen daraus zu ermitteln. Die bestimmten Übergangstemperaturen sind gegen die Molmasse in Abbildung 3.19 übersichtlich dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass die Glasübergangstemperaturen für $z=1$ näherungsweise auf einer Gerade liegen. Die Punkte für $z=1,4$ liegen alle, aufgrund des höheren Hydratationsgrades, bei kleineren Molmassen und systematisch bei kleineren Temperaturen.

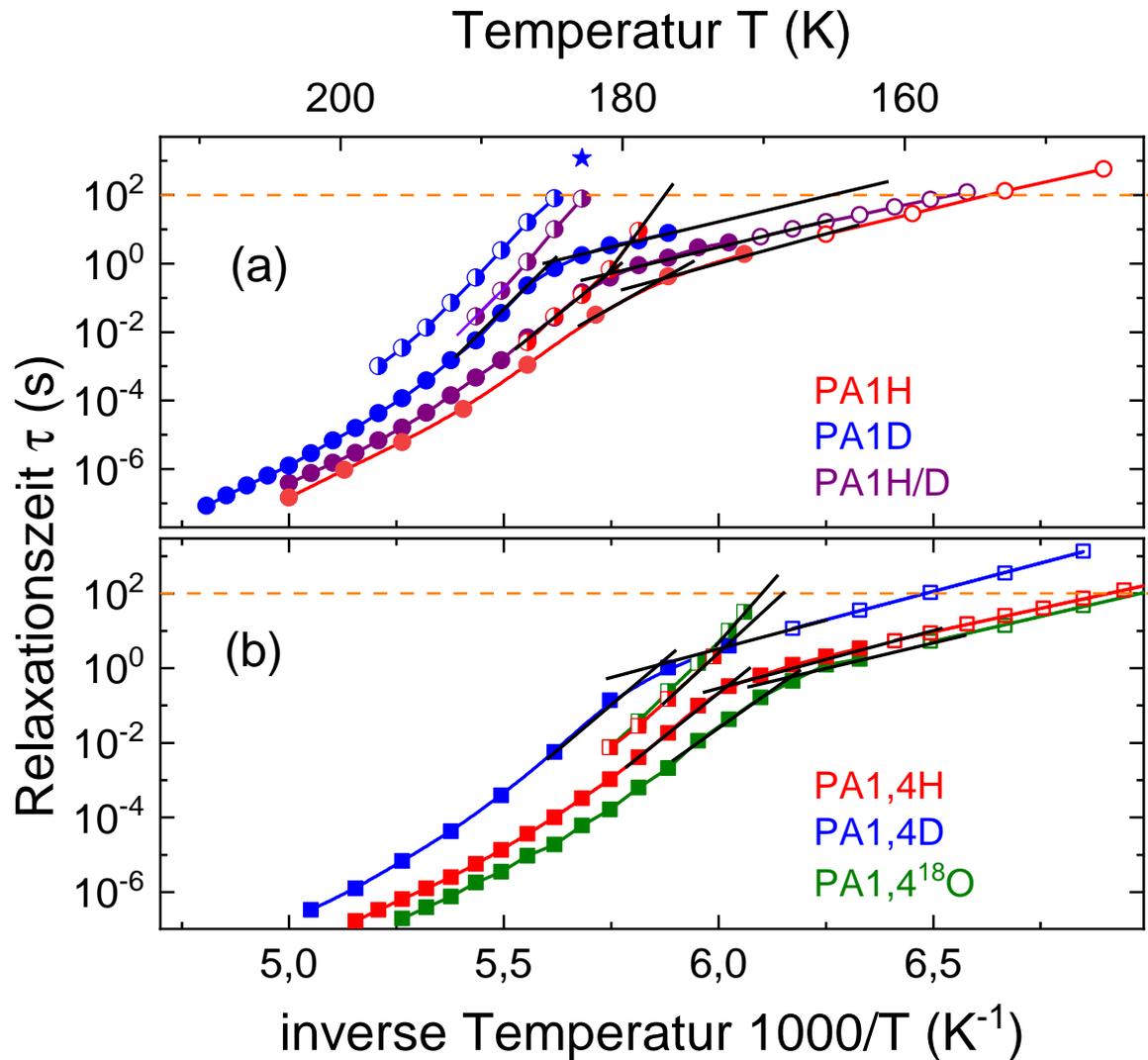


Abb. 3.18: Die ermittelten Zeitkonstanten der zuvor untersuchten Phosphorsäurehydrate: (a) $z = 1$ und (b) $z = 1, 4$. Gefüllte Symbole und offene Symbole sind wie in Kapitel 2.7 zu verstehen: Die teilweise gefüllten Symbole sind mithilfe von Peak-Picking in $G''(\nu)$ ermittelte Datenpunkte aus den rheologischen Messungen. Der Stern verweist auf eine strukturelle Relaxationszeit einer ausschließlich protonierten Probe, welche von P. Münzner über ein dielektrisches physikalisches Alterungsexperiment ermittelt wurde [86].

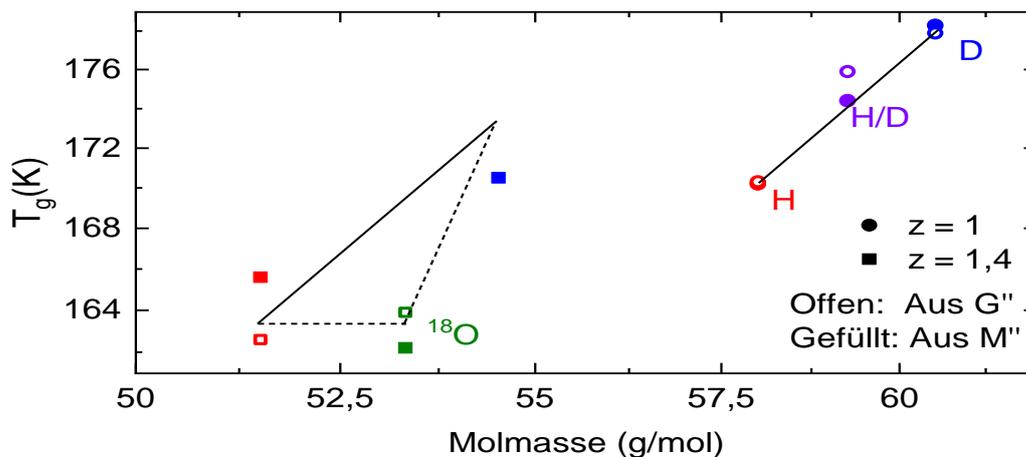


Abb. 3.19: Aus Abbildung 3.18 ermittelte Glassübergangstemperaturen T_g aufgetragen gegen die Molmasse. Dabei werden sowohl die Rheologie-Daten als auch die Dielektrik-Daten für die Konzentrationen $z = 1$ und $z = 1,4$ berücksichtigt. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien dienen der Augenführung. Die durchgezogenen Linien haben jeweils die selbe Steigung.

Auffällig ist hierbei besonders die ^{18}O markierte Probe. Die ^{18}O Punkte folgen der durchgezogenen Linie zu den anderen Messwerten nicht. Es kann gesagt werden, dass sowohl die Ionen- als auch die Matrix-Dynamik bei Substitution mit den Molmassen korrelieren. In Quelle [86] werden die in diesem Unterkapitel dargestellten Messdaten in Verbindung mit hoch dichten und niedrig dichten amorphen Eis, bestehend aus Wasser mit unterschiedlichen Isotopen, gebracht. Auch hier zeigt die ^{18}O substituierte Probe ein interessantes Verhalten im Vergleich zu den protonierten und deuterierten Varianten.

Insgesamt kann aufgrund der vielen interessanten Eigenschaften der Säurehydrate gesagt werden, dass die Untersuchung von mehr Konzentrationen und anderer Säurehydrate wie beispielsweise der Salpetersäure oder der Ameisensäure zu einem besseren Verständnis der mechanischen und elektrischen Entkopplung, sowie tieferem Verständnis von Ionenleitern führen könnte. Daher ist ein Weiterforschen an dieser Thematik sinnvoll.

3.7 Fazit

In diesem Kapitel sollte untersucht werden, inwiefern das auf ionische Flüssigkeiten anwendbare RBM und auch die BNN-Gleichung ebenso für die dielektrischen Messdaten unterschiedlicher Säurehydrate von Phosphorsäure und Schwefelsäure gültig ist. Dabei bietet das RBM lediglich eine einzige Spektralform. Bei den Schwefelsäure-Trihydrat SA3H, -Tetrahydrat SA4H, SA4D und -Hexahydrat SA6H Proben konnte temperatur- und systemunabhängig eine gute Übereinstimmung zwischen dem RBM und den Daten gezeigt werden. Damit können diese aufgrund der identischen Spektralform als generisch bezeichnet werden. Dies bedeutet, dass anhand der Spektralform nicht unterschieden werden kann, ob der Mechanismus der Leitfähigkeit

higkeit durch Ionen (vehikular) oder über Protonentransport stattfindet. Auch wenn für die Phosphorsäure-Monohydrate mit Protonen PA1H und Deuteronen PA1D weitgehendst eine gute Übereinstimmung gezeigt werden konnte, so ist eine zunehmende Abweichung zwischen den $\sigma'(\nu)$ Rohdaten und dem RBM mit zunehmender Frequenz beobachtbar.

Der Proportionalitätsfaktor p in der BNN-Gleichung (3.1) ist wie bereits erwähnt für *Ionenleiter* nahe bei 1. Für die hier untersuchten Säurehydrate ergab sich ein errechneter Mittelwert von $p \approx 0,9$, d.h. nah am Wert 1 und noch innerhalb der Abweichung. Aus dem RBM und dem Wert von $p \approx 1$ der BNN-Gleichung kann primär eine Translationsbewegung von freien Ladungen als Hauptbeitrag zu den Messdaten angenommen werden und nicht eine Rotationsbewegung von Dipolmomenten. Damit ähneln die gezeigten Säurehydrate in ihrem Spektralverhalten denen von Ionenleitern.

Da von anderen Forschungsgruppen PA1H als Protonenleiter identifiziert wurde [58], ist insbesondere an diesem System eine nähere Betrachtung von unterschiedlichen Isotopen innerhalb des Systems interessant. Es konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass in der Dielektrik ein signifikanter Isotopeneffekt bei der deuterierten Probe beobachtbar ist, während kein signifikanter Isotopeneffekt bei der ^{18}O Probe erkennbar ist. Dies stützt die Klassifikation von Phosphorsäuremonohydrat als Protonenleiter, da sich statt Protonen Deuteronen in den Molekülen befinden und damit deutliche Masseunterschiede bei den Teilchen existieren, die für den Ladungstransport verantwortlich sind.

Für die phosphorischen Materialien konnte ebenfalls ein entkoppeltes Verhalten in den Relaxationszeiten zwischen dielektrischem und mechanischem Hauptprozess nachgewiesen werden. Für den dielektrischen Fall zeigte sich zunächst ein VFT-Verhalten, welches in ein Arrhenius-Verhalten überging. Für die gemessene SA4H Probe zeigte sich ausschließlich ein VFT-Verhalten und es konnte somit kein Übergang und damit auch keine Entkopplung beobachtet werden. SA4H zeigte trotz der vielen H-Bindungen eine viskoelastische Antwort vergleichbar mit einer einfachen (nicht-assoziierten) Flüssigkeit. Ebenso sind die Zeitskalen des strukturellen Prozesses übereinstimmend mit denen aus der dielektrischen Spektroskopie. Daher kann gesagt werden, dass der Ladungs- und Massetransport stark miteinander gekoppelt sind und es kann von einem vehikularen Transportmechanismus gesprochen werden.

Zuvor wurde über Isotopeneffekten auf der Grundlage von dielektrischen Messdaten berichtet [76]. Allerdings konnte in dieser Arbeit herausgefunden werden, dass der Isotopeneffekt auch starken Einfluss auf die rheologisch aktive Matrixdynamik hat. Insbesondere konnte in den rheologischen Spektralformen nicht nur die strukturelle Relaxation beobachtet werden, sondern auch ein weiterer schnellerer Prozess, welcher mit der Zeitskala des Ladungsprozesses aus den Dielektrik-Daten übereinstimmt. Während dieser weitere Prozess sich nur geringfügig vom strukturellen Prozess in PA1H abhob, war dieser gut unterscheidbar von dem strukturellen Prozess in den PA1D Spektren. Nach unserem Verständnis ist es das erste Mal, dass sich ein Protonentransfer zwischen Molekülen in einem wasserstoffgebundenen Netzwerk in mechanischen Spektren abzeichnete.

Aus den Beobachtungen der sehr unterschiedlichen Verhaltensweise der Phosphorsäurehydrate und Schwefelsäurehydrate ergab sich die Frage des Verhaltens von Mischungen der Systeme

3 Strukturelle und Ladungsdynamik von Säurehydraten und deren Isotopologen

untereinander. Es wurde eine 1:1 Mischung PA1H/D, d.h. von PA1H und PA1D, angefertigt. Außerdem wurde noch eine Mischung SA4H/PA1H aus einem 1:1 Verhältnis SA4H und PA1H erstellt. Überraschenderweise zeigte das rheologische Spektrum von SA4H/PA1H keine Bimodalität. Ebenso ist das Verhalten der strukturellen Relaxationszeit durch die Anwendbarkeit eines einzigen VFT-Gesetzes gekennzeichnet, wobei sich die Zeitskalen zwischen denjenigen der Einzelkomponenten befinden. In der Dielektrik konnte allerdings wieder ein Übergang zwischen VFT- und Arrhenius-Verhalten beobachtet werden. Zudem sind die strukturelle- und die Ladungsdynamik nicht mehr identisch in den Zeitskalen. Damit liegt im Vergleich der beiden Dynamiken eine Entkopplung vor.

Die PA1H/D Probe wurde ebenfalls mithilfe der Dielektrik und der Rheologie untersucht. Auch wenn sich ein zweiter Prozess in den Rheologiedaten durch eine asymmetrische Verbreiterung im Modul abzeichnete, war diese nicht so deutlich wie für PA1D alleine. Die Zeitskalen der strukturellen- und Ladungsrelaxationen befinden sich mittig zwischen denen der Einzelkomponenten. Dies inkludiert auch den Übergang zwischen VFT- und Arrhenius-Verhalten.

Eine weitere interessante Beobachtung ist, dass die dielektrischen oder elektrischen Modulspektren dieser Mischung keine bimodale Struktur aufweisen. Eine solche Komplexität wäre bei einer einfachen quantenmechanischen Interpretation des Isotopeneffekt zu erwarten gewesen. Ein solcher Effekt kann durch eine lokalisierte isotopenspezifische H/D-ersatzungsinduzierte Änderung der Nullpunktsenergie und der resultierenden Änderung der effektiven lokalen Energiebarrieren [76] hervorgerufen werden. Die Beobachtung einer Relaxation mit einem einzelnen Peak in der Isotopenmischung betont die Wichtigkeit von nicht-lokalen Relaxationsprozessen.

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

Ionische und dipolare Systeme unterscheiden sich deutlich in ihrem dielektrischen Verhalten. Moleküle mit einem Dipolmoment reorientieren sich nach externen elektrischen Feldern aus. Hingegen werden elektrische Ladungen aufgrund solcher externe elektrischer Felder je nach Ladung und Pol angezogen oder abgestoßen.

Ein Anwendungsfall von dipolaren Systemen stellen mikrowellen Erhitzung dar, wo Moleküle extern angeregt werden und durch Reibung Wärme dissipieren [88]. Dahingegen sind ideale ionische Flüssigkeiten leitfähige Systeme, in denen für technische Anwendungen Ladungen von einem Punkt zum nächsten wandern sollen. Weiterhin ist das physikalische Verständnis von Bedeutung, wie die äußerst unterschiedlichen Energielandschaften zwischen ionischen und dipolaren Systeme interagieren, um technische Weiterentwicklungen zu erreichen. Es gibt eine Vielzahl an relevanten Untersuchungsmethoden für eine Mischserie von dipolarer und ionischer Flüssigkeit. Es ist beispielsweise unbekannt, was bei rheologischen Messungen für eine Mischung aus ionischer und dipolarer Flüssigkeit zu beobachten ist. Diese offene Frage möchten wir in diesem Kapitel behandeln.

Auch wenn für ein Mischsystem aus ionischen und dipolaren Molekülen das rheologische Verhalten unbekannt ist, können erste Vermutungen angestellt werden. Beispielsweise könnte sich eine Mischserie wie ein rein ionisches oder rein dipolares System verhalten. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass Prozesse beider Komponenten zu beobachten sind und entsprechend keine einfache Flüssigkeit vorliegt. Auch denkbar ist, dass sich eine solche verhält wie das molare Mittel beider Systeme und somit wie eine einfache Flüssigkeit Mischung nach Gordon-Taylor [89].

In diesem Kapitel wird auf verschiedene wichtige Aspekte der rheologischen Messungen sowie auf Modelle und spezielle Gleichungen eingegangen. Einerseits soll die Spektralform innerhalb der Mischserie miteinander verglichen werden. Weiterhin soll auf das elastische Shoving-Modell eingegangen und untersucht werden, ob es auch auf eine Mischserie anwendbar ist. Ebenso sollen die Anwendbarkeit des RBM und der BNN-Gleichung überprüft werden. Weiterhin werden die Relaxationszeiten der Mischserie untereinander verglichen und auf systematische Verhaltensweisen überprüft. Nach Gordon-Taylor [89] würde hierbei eine Anordnung der Glasübergänge T_g nach der Konzentrationsverhältnisse der Binärmischung ergeben. Und zuletzt wird mithilfe dielektrischer Vergleichsdaten der hydrodynamische Radius ermittelt.

Diese Vergleichsdaten können einen Hinweis auf ein komplexeres Verhalten, insbesondere zwischen Masse- und Ladungstransport, geben.

4.1 Experimentelle Details und Probenpräparation

Als Repräsentant eines dipolaren Systems mit einer dominanten Dipol-Dipol Wechselwirkung wird Propylencarbonat (PC) verwendet. Das verwendete PC wurde von *Sigma Aldrich* bestellt und besitzt laut Herstellerangabe eine Reinheit von 99,7%. Die verwendete ionische Flüssigkeit [BPy_r][BF₄] besteht aus dem Kation 1-Butylpyridinium(BPy_r) und dem Anion Tetrafluoroborate (BF₄). Diese ionische Flüssigkeit wurde von *IoLiTec* bestellt und hat eine Reinheit von 99%.

Da die molekulare Komponenten von ionischen Flüssigkeiten typischerweise ein Dipolmoment aufweisen, wird ein ionisches System ausgesucht, welches ein möglichst geringes Dipolmoment aufweist ohne jedoch zu Kristallisation zu neigen. Dies soll die Unterscheidung möglicher auftretende Effekte einer Binärmischung aufgrund einer Mischung dieser Eigenschaften vereinfachen. Dabei hat das Anion BF₄ aufgrund seiner Symmetrie kein Dipolmoment. Das molekulare Dipolmoment trägt damit das Kation BPy_r, welches ein Dipolmoment von 0,88 D (Debye) hat [90]. Das Molekulargewicht von [BPy_r][BF₄] beträgt 223,02 g mol⁻¹ und die Dichte 1,22 g mol⁻¹ bei Raumdruck 0,1 MPa und einer Temperatur von 20 °C [91]. Zudem ist der Glasübergang für [BPy_r][BF₄] bei $T_g=192,0 \pm 0,5$ K [92]. Als Vertreter einer dipolaren Flüssigkeit wird Propylencarbonat (PC) verwendet, welches ein Dipolmoment von 4,94 D aufweist [93]. Dessen Dichte beträgt 1,21 g mol⁻¹ bei den gleichen Bedingungen von 0,1 MPa und 20 °C [94]. Die Glasübergangstemperatur von PC liegt bei $T_g=159,5 \pm 0,2$ K [95].

Zur Probenpräparation wurde zunächst die [BPy_r][BF₄]-Probe über Nacht bei 100 °C und Feinvakuum (10^{-2} mbar bis 10^{-3} mbar) in einen Vakuumofen gestellt. Da es sich um eine hydrophile Substanz mit niedrigem Dampfdruck als Wasser handelt, können hiermit Wasseranteile vermieden werden. Anschließend wurde die ionische Flüssigkeit aus dem Ofen genommen und verschlossen, einige Minuten abkühlen gelassen und mit PC in einem Rollrandglas vermischt. Auf einer Magnetrührplatte wurde die Probe bei 35 °C und 80 RPM für 15 min gerührt. Damit war die Probe für die Messung vorbereitet. Diese wurde im Anschluss direkt vermessen um neuen Wassereintrag zu verhindern. Die vorbereiteten Proben bestehen aus 0, 25, 50, 75 und 95 Molprozent PC-Anteil. Hier werden die Proben mit PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95 bezeichnet. Diese Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl mithilfe rheologischer als auch dielektrischer Spektroskopie gemessen. Ausgenommen hiervon ist PC00 wo die Messdaten von Herrn P. Münzner stammen. Mögliche Fehlerquellen mit der genannten Probenpräparation wird im Anhang 7.2 erwähnt.

4.2 Konzentrationsabhängigkeit der viskoelastischen Spektralform

Abbildung 4.1 zeigt die rheologischen Antwortfunktionen $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ für PC00 (Abb. 4.1 a,b), PC25 (Abb. 4.1c,d), PC50 (Abb. 4.1e,f), PC75 (Abb. 4.1g,h) und PC95 (Abb. 4.1i,j). Zunächst sollen einige Gemeinsamkeiten diskutiert werden. In der Realteil Modul-Darstellung $G'(\nu)$ (a, c, e, g, i) ist bei niedrigen Frequenzen eine monotone Steigung erkennbar, die mit höheren Temperaturen deutlicher wird. Die Kurve geht bei höheren Frequenzen bzw. niederen Temperaturen in ein Plateau über. Da eine Monotonität und keine temperaturabhängige Verbreiterung des Peaks beobachtbar ist, kann hier keine Bimodalität festgestellt werden. Damit zeigt die reine ionische Flüssigkeit [BPyr][BF₄] (PC00) als auch die Mischungen PC25, PC50, PC75 und PC95 ein einfaches Verhalten in der rheologischen Antwortfunktion.

In den Abbildungen 4.1(b, d, f, h, j) ist in $G''(\nu)$ jeweils ein Peak erkennbar. In erster Näherung ist keine Veränderung der Spektralbreite aufgrund von Temperaturveränderungen beobachtbar. Mit den bisherigen Informationen kann geschlossen werden, dass kein weiterer physikalischer Prozess im Messfenster beobachtbar ist. Angesichts einer Mischung aus zwei unterschiedlichen Systemen, ist dies eine nicht zu vernachlässigende Beobachtung. Es ist mithilfe der linearen rheologischen Spektroskopie keine Phasenseparation oder ein komplexeres (wie bei einer assoziierten oder polymeren Flüssigkeit) Verhalten beobachtbar. Allerdings gibt es beobachtbare Unterschiede zwischen der in Abbildung 4.1 gezeigten Proben. So verschieben sich mit zunehmender PC-Konzentration die Peakfrequenzen zu tieferen Temperaturen hin. Dies ist im einfachsten Fall einer Binärmischung zu erwarten.

Die Peakintensität von PC00 (b) ist nahezu konstant, wohingegen dies für die anderen Proben nicht der Fall ist. Außerdem ist die Peakintensität auffallend gering bei PC25 gegenüber PC00 und PC50.

In Abbildung 4.2 sind aus den Rohdaten erstellte Masterkurven zu sehen. Da alle Masterkurven wohldefinierte Formen annehmen, kann von einer gemeinsamen Temperaturabhängigkeit ausgegangen werden, wie es beispielsweise bei Phosphorsäurehydrat in Kapitel 3 nicht der Fall ist. In den Abbildungen 4.2(a, b, c, d, e) kann in der doppelt-logarithmischen Darstellung für $\log(G'(\log(\nu)))$ für niedrige Frequenzen eine Steigung von 2 festgemacht werden, wohingegen für $\log(G''(\log(\nu)))$ eine Steigung 1 beobachtbar ist. Nach dem Maxwell-Modell ist demnach die Terminalmode erreicht und es sind keine weiteren Prozesse bei tieferen Frequenzen/höheren Temperaturen erwartbar. Bei den höheren Frequenzen nimmt G' einen Plateauwert an. Die Plateauwerte G_∞ für den instantanen Modulwert sind im jeweiligen Bild eingetragen. Die Werte für G'' folgen zu höheren Frequenzen, vom Peakmaximum aus, einer abflachenden Steigung.

In den Abbildungen 4.2(f bis j) ist der Realteil der Komplianz dargestellt. Die drei Kurvenverläufe lassen sich in drei Abschnitte einteilen. Bei den niedrigsten Frequenzen ist eine abfallende Steigung beobachtbar. Bei den höchsten Frequenzen nehmen die Datenpunkte einen Plateauwert J_∞ an. Zwischen diesen beiden Bereichen ist eine überlagerte sigmoidale Form beobachtbar, welche zu den tieferen Frequenzen hin aufgrund der überlagernden Steigung

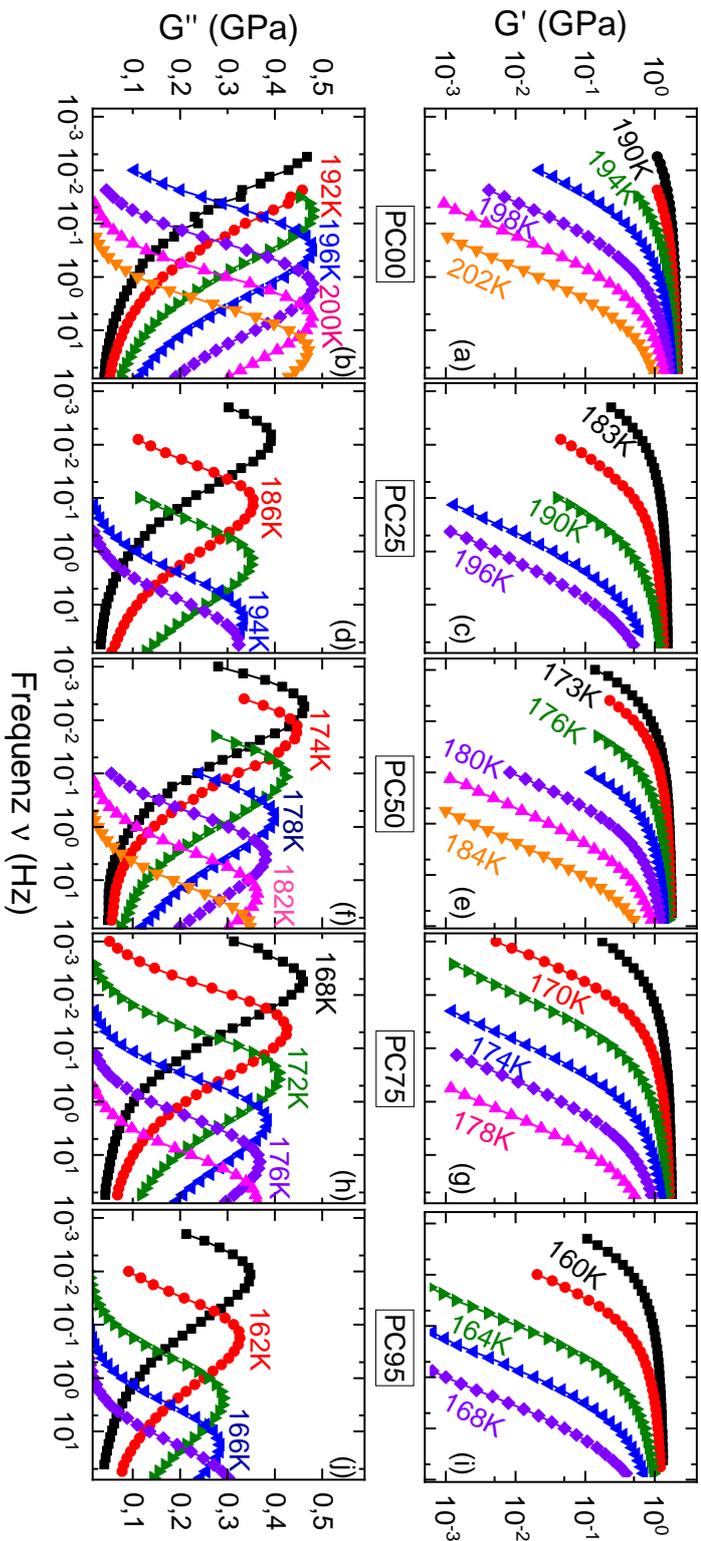


Abb. 4.1: Rheologische Rohdaten für den Real- und Imaginärteil des Moduls $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Dabei werden die reine ionische Flüssigkeit [BPyT][BF₄] (PC00) (in a,b) und die Mischungen PC25 (in c,d), PC50 (in e,f), PC75 (in g,h) und PC95 (in i,j) betrachtet.

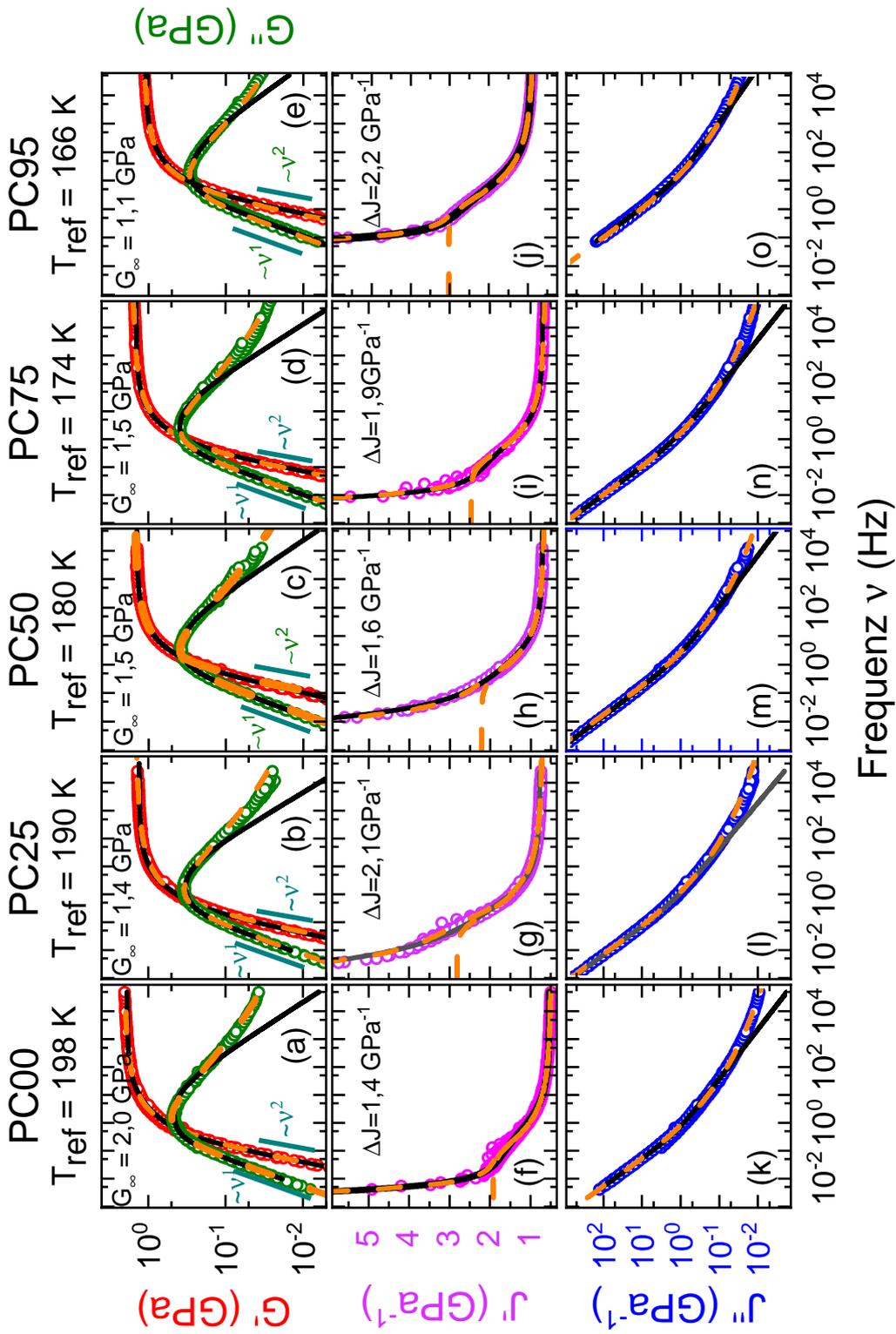


Abb. 4.2: Die Masterkurven für die Systeme aus Abbildung 4.1. Die verwendete Referenztemperatur T_{ref} ist für die jeweilige Konzentration angegeben. Die Masterkurven wurden für den Real- und Imaginärteil des Modulus $G^*(\nu)$ und des Real- und Imaginärteils der Komplianz $J^*(\nu)$ dargestellt. Die gestrichelte orangene Linie stellt das RBM dar. Die schwarze durchgezogene Linie stellt eine Cole-Davidson Regression dar.

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

keine Plateaustufe $J_{\text{Steady State}} (J_S)$ annimmt. Diese Steigung stellt ein „low-Torque“ Artefakt dar (s. Kapitel 2.5), welche die Plateaustufe J_S nicht voll auflösbar macht.

Für den Verlustanteil $J''(\nu)$ in den Abbildungen 4.2(k bis o) kann eine abfallende abflachende Steigung zu den höheren Frequenzen beobachtet werden.

Die fünf gezeigten Systeme (PC00, PC25, PC50, PC75, PC95) unterscheiden sich durch die Temperaturverschiebung des Peakmaximums in Abhängigkeit des Konzentrationsverhältnisses. Zudem sind die Werte des instantanen Modulus G_∞ und der Relaxationsstärke ΔJ unterschiedlich. Dabei ist eine Systematik in den Abweichungen nicht erkennbar.

In der Abbildung 4.2 ist in orange (gestrichelte Linie)n das RBM dargestellt. Das RBM wurde mit demselben Verfahren wie in Kapitel 3.1 angelegt. Weiterhin stellen die schwarz durchgezogenen Linien eine Cole-Davidson Regression (siehe Kap. 2.7.1) dar. Dabei wurden die Cole-Davidson Regressionen in $J'(\nu)$ und $J''(\nu)$ aus den Masterkurven erstellt, wobei diese zunächst in $J'(\nu)$ und im Anschluss mit den selben Parametern in $J''(\nu)$ ausgeführt wurde. Zu beachten ist, dass nicht alle Parameter in beiden Größen ($J'(\nu)$ und $J''(\nu)$) auftauchen, siehe Gleichung (4.1) und (4.2). Es wurde zunächst in $J'(\nu)$ eine Regression ausgeführt und im Anschluss die Parameter für $J''(\nu)$ übernommen. Mit den aus der Regression erhaltenen Parametern wurden im Anschluss Konvertierungen in die Moduln $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ erstellt. Diese Regressionen wurden für alle hier vorgestellten Systeme durchgeführt.

Die Regressionsgleichungen für $J'(\nu)$ und $J''(\nu)$ sind in Gleichung (4.1) und Gleichung (4.2) dargestellt.

$$J'(\nu) = \Delta J \cos^\gamma(\phi) \cdot \cos(\gamma \cdot \phi) + J_\infty + (\kappa(2\pi\nu))^{-N} \quad (4.1)$$

$$J''(\nu) = \Delta J \cos^\gamma(\phi) \cdot \sin(\gamma \cdot \phi) + \lambda((2\pi\nu)^{-z}) \quad (4.2)$$

$$\phi = \arctan(2\pi\nu\tau_{CD}) \quad (4.3)$$

Dabei stellt der erste Summand in Gleichung (4.1) den Cole-Davidson-Anteil dar. Bei Variation von ΔJ erhöht beziehungsweise verringert proportional sich die Stufenplateau J_S in Richtung des Grenzwerts. Der Parameter γ gibt die asymmetrische Verbreiterung an und mit Zunahme dieses Parameters, wird der Stufenübergang breiter. Die Relaxationszeit τ_{CD} verschiebt die Position der Stufe. Der zweite Term $J_\infty = 1/G_\infty$ ist eine Materialkonstante und wird benötigt, um die gesamte Regression auf den Hochfrequenz-Bereich anzuheben, welcher von Null verschieden ist. Weiterhin stellt in Gleichung (4.1) der letzte Term das „low-Torque“ Artefakt dar, welches die Form einer abfallenden Potenzgesetz hat. N stellt dabei die Steilheit dar, während κ die auftretende Position des Artefaktes ist. Dies ist phänomenologisch analog zu $\epsilon'(\nu)$.

In Gleichung (4.2) ist neben dem Cole-Davidson-Relaxationsanteil (1.Term) eine abfallende Potenz enthalten, welche einen Fließanteil für die entsprechende Temperatur darstellt. z stellt dabei wieder die Steilheit dar, und λ stellt die Position der abfallende Potenz dar. Die Gleichung (4.3) beschreibt den Phasenwinkel.

Mithilfe des RBM und der angepassten Cole-Davidson-Gleichungen soll für die Masterkurven der Konzentrationsreihe in der Komplianz ($J'(\nu)$ und $J''(\nu)$) eine Regression durchgeführt werden. Im Anschluss werden die Regressionskurven in die Darstellungsformen des Modulus ($G'(\nu)$ und $G''(\nu)$) konvertiert. Bei der Regression mithilfe des Cole-Davidson-Gleichung wurde zunächst eine Regression in $J'(\nu)$ durchgeführt. Anschließend wurden die gemeinsamen Parameter für $J''(\nu)$ übernommen und eine Regression für die fehlenden Parameter ausgeführt. Dieses Vorgehen wird für alle Konzentrationen wiederholt.

Die Regressionsparameter der Cole-Davidson-Regression (Gleichung (4.1) und Gleichung (4.2)) für [BPy_r][BF₄] und für 25 %, 50 %, 75 % und 95 % PC-Mischanteil sind in Tabelle 4.1 zu finden. Ebenso sind die Parameter des RBM in Tabelle 4.1 aufgelistet. Es zeigt sich anhand des RBM und der Cole-Davidson Regression, dass sich der Kurvenverlauf der Messpunkte auf verschiedene Arten beschreiben lassen. Allerdings fällt auch auf, dass bei höheren Frequenzen ($\nu > 100$ Hz) zwischen den Messpunkten und der Cole-Davidson-Regression eine zunehmend deutlichere Abweichung in den Imaginärteilen G'' und J'' erkennbar ist. Interpretiert könnte dies auf einen sekundären Prozess hinweisen.

Da ΔJ nur geringfügig temperaturabhängig ist, ist dieser Parameter optimal für den Vergleich zwischen unterschiedlichen Proben geeignet. Außerdem ergeben die Cole-Davidson Regressionen und das RBM ähnliche Parameter für ΔJ , wobei der Parameter vom RBM über $\Delta J = F_0/\nu$ ermittelt wurde. Bei Betrachtung der Werte von ΔJ wird deutlich, dass PC00 den kleinsten und PP95 den größten Zahlenwert aufweist. Die restlichen Mischungen reihen sich entsprechend nach ihrer Konzentration dazwischen. Damit ist ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Relaxationsstärke in der Komplianz $J'(\nu)$ deutlich. In Referenz [96] wurde beobachtet, dass $\Delta J \cdot G_\infty$ und analog dazu das Produkt $\Delta J/J_\infty$ einen Wert von ungefähr 3 annimmt. In Tabelle 4.1 kann gesehen werden, dass sich für dieses Produkt Werte in der Größenordnung von 3 ergeben. Dennoch ist eine gewisse Abweichung von diesem Wert erkennbar, welche den artefaktbehafteten Spektralformen und der damit einhergehenden Parameterungenauigkeit zuordenbar ist. Ein weiterer interessanter Parameter ist die asymmetrische Verbreiterung γ , welche auf den ersten Blick konzentrationsunabhängig ist. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass die Cole-Davidson Regression in den Masterkurven auf der Hochfrequenzseite deutlich von den Messergebnissen abweicht.

Um die Spektralformen direkt untereinander vergleichen zu können, wird zunächst eine Normierung der Frequenz auf die charakteristische Frequenz der Masterkurven im Scher-Modul $G^*(\nu)$ durchgeführt. Das Resultat kann in Abbildung 4.3 gesehen werden.

Die Kurve für die ionische Flüssigkeit [BPy_r][BF₄] befindet sich oberhalb der anderen Mischungen. Die Modul-Werte für PC95 sind immer die niedrigsten. Dies korreliert mit der Information über ΔJ aus Tabelle 4.1. Bei den Frequenzen um 10^{-2} Hz herum berühren die Kurven $G'(\nu)$ der PC25, PC50 und PC75 Mischungen die Kurve für PC00 ([BPy_r][BF₄]). Allerdings ist dies auch der Bereich, in dem die Mischungen ein „low-Torque“ Artefakt in $J'(\nu)$ gezeigt haben. Dieses Artefakt wurde bereits in den Kapiteln 2 und 3 besprochen. Aufgrund dessen wird angenommen, dass kein physikalische Materialeigenschaft sondern dieses Artefakt für die Steigungsänderung verantwortlich ist. Allerdings kann auch bei hohen Frequenzen ($> 10^2$ Hz)

	PC00	PC25	PC50	PC75	PC95	
$T_{\text{ref}} [\text{K}]$	198	190	180	174	166	
Cole-Davidson	$\Delta J [\text{Pa}^{-1}]$	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$1,51 \cdot 10^{-9}$	$1,65 \cdot 10^{-9}$	$2,18 \cdot 10^{-9}$	$2,57 \cdot 10^{-9}$
	γ	0,56	0,59	0,55	0,52	0,52
	$\tau [\text{s}]$	0,32	0,29	0,16	0,47	0,04
	κ	$8,87 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-16}$	$1,90 \cdot 10^{-11}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$3,25 \cdot 10^{-5}$
	N	1,56	0,29	0,87	1,74	2,02
	$J_{\infty} [\text{Pa}^{-1}]$	$5,33 \cdot 10^{-10}$	$7,70 \cdot 10^{-10}$	$7,09 \cdot 10^{-10}$	$6,86 \cdot 10^{-10}$	$9,10 \cdot 10^{-10}$
	λ	$3,26 \cdot 10^{-9}$	$4,53 \cdot 10^{-9}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$6,68 \cdot 10^{-9}$	$7,13 \cdot 10^{-8}$
	z	1,00	0,98	0,98	0,98	1,02
	$\Delta J/J_{\infty}$	2,68	1,96	2,33	3,18	2,82
RBM	$\nu [\text{Hz}]$	2,30	2,10	70	3,5	29
	$F_0 [\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$3,34 \cdot 10^{-9}$	$4,50 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-8}$	$6,53 \cdot 10^{-9}$	$6,40 \cdot 10^{-8}$
	$J_{\infty} [\text{Pa}^{-1}]$	$4,65 \cdot 10^{-10}$	$6,70 \cdot 10^{-10}$	$6,30 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$8,2 \cdot 10^{-10}$
	$\Delta J [\text{Pa}^{-1}]$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$2,14 \cdot 10^{-9}$	$1,59 \cdot 10^{-9}$	$1,87 \cdot 10^{-9}$	$2,21 \cdot 10^{-9}$
	σ	$2,00 \cdot 10^{-13}$	$4,10 \cdot 10^{-11}$	$4,50 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-13}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$
	N	1,75	0,78	1,00	1,79	1,8
	$\Delta J/J_{\infty}$	3,12	3,19	2,52	3,12	2,70

Tabelle 4.1: Regressionsparameter ohne Angabe der Fehler für die Cole-Davidson Regressionen sowie für das RBM in $J'(\nu)$ und $J''(\nu)$ für PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95.

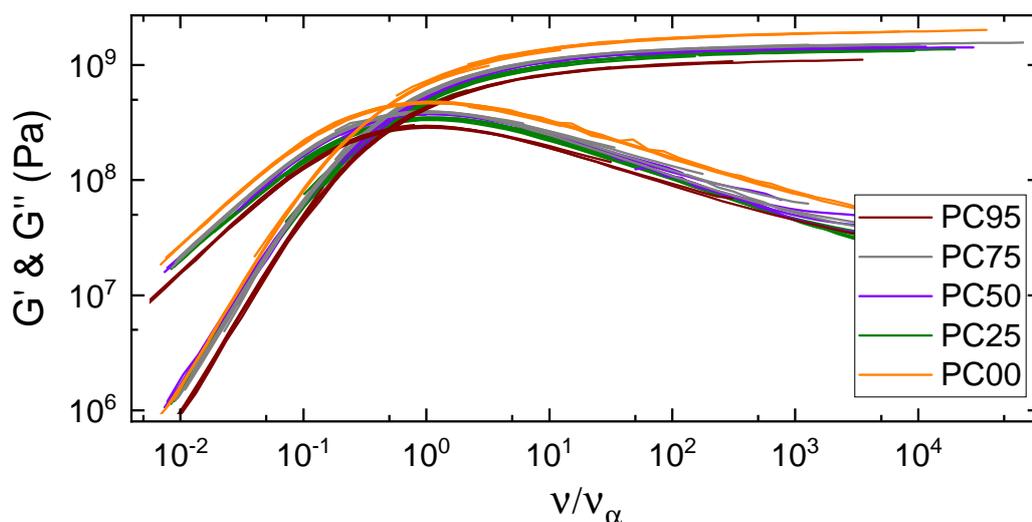


Abb. 4.3: $G^*(\nu)$ Masterkurven gegen eine Frequenzachse, für die verschiedenen gemessenen Konzentrationen (PC00 bis PC95). Die Masterkurven wurden auf die Peakposition des Maximum in $G''(\nu)$ normiert.

eine Variation der Steigungen beobachtet werden. Als Grund wird ebenfalls ein Artefakt vermutet, welches aufgrund von Trägheitseffekten durch hohe Frequenzen innerhalb des Glasbereichs auftritt. Dabei entspricht die Antwort der Probe nicht der aufgenommenen Information über dem Messstab.

Es wird deutlich, dass alle Mischungen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf aufweisen. Um die Form der Kurven noch besser miteinander vergleichen zu können, wird in Abbildung 4.4 nicht nur auf die charakteristische Frequenz, sondern auch auf das Peakmaximum in $G''(\nu)$ normiert. Weiterhin wird die y-Achse linear, anstatt logarithmisch, skaliert. So lassen sich geringe Steigungsvariation besser identifizieren. Links vom Peakmaximum liegen die Verbindungslinien der Punkte fast Deckungsgleich übereinander. Es ist daher anzunehmen, dass keine außergewöhnlichen physikalischen Effekte auftreten, welche eine einfache Flüssigkeit wie [BPyrr][BF₄] durch die Hinzugabe von PC zu einer komplexeren Flüssigkeit machen. Darüber hinaus kann in Abbildung 4.4 bei höheren Frequenzen eine Kurvenschar beobachtet werden. Für diese Kurvenschar wurde für die verschiedenen Mischungen die halbe Halbwertsbreite ausgehend vom Peakmaximum ($\nu/\nu_\alpha = 1$) bestimmt. Als Inset-Bild sind diese halben Halbwertsbreiten in Abhängigkeit der Konzentration dargestellt. Es wird kein eindeutiger Trend deutlich und die Variationen sind relativ gering. Aus diesem Grund werden die Variation einem statistischen Fehler zugeordnet.

Die Ausgangsfrage war, ob eine Mischung aus einer dipolaren und einer ionischen Flüssigkeit, hier aus PC und [BPyrr][BF₄], zu komplexeren linear-scher-rheologischen Spektralformen führt. Die Messungen zeigen, dass dem nicht der Fall ist. Allerdings erhalten wir einen Hinweis aus der Variation von ΔJ welche für dominante Coulomb Wechselwirkung hoch ist, während sie für dominante dipole-dipole Wechselwirkungen relativ klein wird. Zudem ist trotz der deutlichen Konzentrationsabhängigkeit der Dynamik keine Änderung der Spektralform beobachtbar.

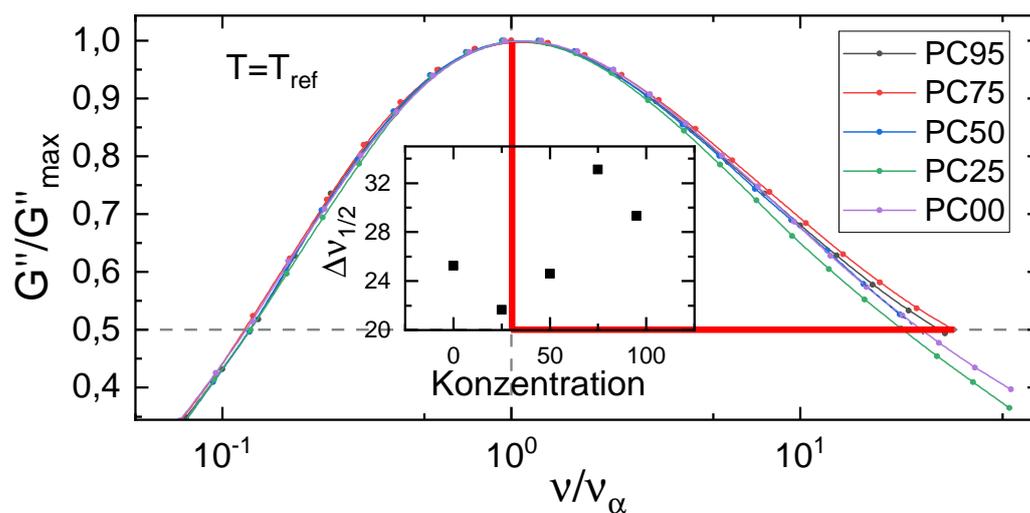


Abb. 4.4: Daten für amplituden- und frequenz-normierte Verlustmodulmodule $G''(\nu)$, für unterschiedliche Konzentrationen. Die vertikale graue gestrichelte Linie markiert die Position des Peaks, die horizontale gestrichelte graue Linie die Höhe der Halbwertsbreite. Es wurde dabei die halbe abgelesene Halbwertsbreite $\nu_{1/2}$ bis zum Schnittpunkt der roten Linie mit den Datenkurven abgelesen. Diese wurden als Inset-Bild gegen die Konzentration aufgetragen. Die Werte links vom Peak wurden dabei nicht berücksichtigt. Einerseits weil die Kurven dort deckungsgleich sind, andererseits da im Inset die nicht-logarithmierten Werte betrachtet werden und diese vernachlässigbar klein sind.

4.3 Evaluation der Vorhersage des Shoving-Modells

Aus den rheologischen Messungen und der Frequenz-Temperatur-Superposition ist G_∞ in Abhängigkeit der Temperatur bekannt. Daher ist es möglich, das Shoving-Modell anzuwenden. Das Shoving-Modell wurde bereits in Kapitel 2.2 behandelt.

Die entsprechende Gleichung

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{V_C \cdot G_\infty(T)}{k_B T}} \quad \text{siehe Gl. (2.3)}$$

enthält das „frei zu schaufelnde“ Volumen V_C , den instantanen Modulus G_∞ , die Boltzmann Konstante k_B , die Temperatur T und die Grenzrelaxationszeit am inversen Temperatur Nullpunkt τ_0 . Die Aktivierungsenergie E_a entspricht dabei $V_C \cdot G_\infty(T)$.

Da das Plateau G_∞ bei tiefen Temperaturen (tief im Glasübergang) und Frequenzen oberhalb des Relaxationspeaks zuverlässig bestimmt werden kann, wird für einen größeren Temperaturbereich wie folgt vorgegangen. Es wurde der Imaginärteil des Moduls ($G''(\nu)$) durch die Temperatur in Kelvin dividiert. Anschließend wurde ausgehend von dem Peak bei der niedrigsten charakteristischen Frequenz eine Gerade über die nachfolgenden Peakmaxima angelegt. Aus dem Schnittpunkt dieser Linie mit der Frequenzachse wurde der Punkt genähert, an welchem $G''(\nu_{\text{Schnittpunkt}})/T = 0$ ist. Für den Fall, dass das Modell erfüllt ist, erhalten wir die Frequenz ν_0 bei welcher $\tau = \tau_0 = 1/(2 \cdot \pi \cdot \nu_0)$ ist. Da in Kapitel 4.2 gezeigt werden konnte, dass eine Temperatur-Frequenz-Superposition möglich ist, gilt für die Extrapolation von $\nu_{\text{Schnittpunkt}}$ $G''(\nu_{\text{Schnittpunkt}})/T \propto G_\infty(\nu_{\text{Schnittpunkt}})/T = 0$. Die Erwartung liegt in einem Größenordnungsbereich der Phononen von 10^{12} Hz.

Dies wurde umgesetzt in Abbildung 4.5, wo der Verlustmodul $G''(\nu)$ durch die Temperatur in Kelvin geteilt und für die verschiedenen Konzentrationen dargestellt ist. Dabei wurden die Spektren ausgesucht, welche ein Peakmaximum aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit von $G''(\nu)$ zeigte die gleiche Proportionalität zu der von Realteil $G'(\nu)$. Aus dieser Temperaturabhängigkeit kann entsprechend auch $G_\infty(\nu)$ ermittelt werden, insofern die Spektralform konstant bleibt. Dass die Spektralform konstant bleibt, wurde bereits in Abbildung 4.4 gezeigt. Die Mischungen PC50, PC75 und PC95 haben einen Endpunkt im Bereich von 10^{12} Hz bis 10^{14} Hz, womit sie, verglichen mit den anderen beiden Proben, relativ nah beieinander liegen. Diese Werte sind im Rahmen des Modells realistisch, da die Werte nah an der Phononenfrequenz liegt. Die PC25-Mischung und [BPyr][BF₄] haben dagegen einen Endpunkt der bei höheren Frequenzen liegt. Die PC25-Mischung hat etwas bei 10^{21} Hz und [BPyr][BF₄] bei 10^{40} Hz einen Schnittpunkt mit der y-Achse. Obwohl diese beiden Werte sehr auffällig ist, da keine vergleichbaren mechanischen Frequenz in einem Körper auftauchen können, werden die Schnittpunkte für den nachfolgenden Graphen nicht vernachlässigt. Es kann somit gefolgert werden, dass sich mit zunehmendem Propylencarbonat-Anteil tendenziell realistischere Werte für y_0 zeigen. Als eine mögliche Erklärung für die ungewöhnlichen Werte für PC00 und PC25 kann die Eyring Theorie ran gezogen werden [97]. In dieser ergibt sich für die Aktivierungsenergie eine Vergrößerung des Vorfaktors. Dabei liegt Idee zugrunde, dass die Kräfte zwischen den Atomen von Elektronen herrühren und Kerne durch den Einfluss dieser Kräfte sich be-

wegen. Möglicherweise kann der genannte Ansatz in späteren Arbeiten verfolgt werden und damit die aufgeführten Ergebnisse erklären.

Um V_C zu erhalten, wird in Abbildung 4.6(a) für die Mischungen mithilfe der Schiebefaktoren der Masterkurven aus Abschnitt 4.2 $G_\infty(T)/T$ gegen die charakteristischen Frequenz bei gleichen Temperatur aufgetragen. Dabei wird jeweils die niedrigste Temperatur einer Mischung verwendet, bei welcher noch ein Peakmaximum erkennbar ist, um einen ersten festgelegten Punkt der Gerade zu bestimmen. Der zweite festgelegte Punkt wurde als Schnittpunkt mit der y-Achse in Abbildung 4.5 definiert. Das Volumen V_C mit

$$\frac{G_\infty(T)}{T} = -\frac{k_B}{V_C \cdot \log_{10}(e)} \cdot \log_{10} \left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Rel}}} \right) \quad (4.4)$$

$$m = -\frac{G_\infty(T)}{T} \cdot \log_{10} \left(\frac{\nu}{\nu_{\text{Rel}}} \right) \quad (4.5)$$

$$V_C = -\frac{k_B}{m \log_{10}(e)} \quad (4.6)$$

errechnet sich über die Steigung m der Gerade. Dabei muss noch berücksichtigt werden, dass eine Konstante $\log_{10}(e)$ aufgrund der dekadischen Achsen auftritt. Die Werte für das Volumen V_C können in der Tabelle 4.2 gefunden werden. Da das Volumen von Molekülen häufig im Bereich von einigen \AA^3 bis zu einigen nm^3 liegt, liegen auch die Werte für V_C ungefähr in der Größenordnung von 10^{-30} m^3 . Alle ermittelten V_C -Werte liegen nah an diesem Bereich. Aus dem Volumen wurde zu Vergleichszwecken noch ein Radius R_C ermittelt und in Abbildung 4.6(b) und Tabelle 4.2 eingetragen. Dabei wurde die Annahme eines kugelförmigen Volumens

$$R_C = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V_C}{4\pi}}$$

genutzt.

In Abbildung 4.6(c) sind die ermittelten τ_0 -Werte aus den Schnittfrequenzen dargestellt. Dabei wird erkennbar, dass dieser Werte aufgrund des Logarithmus in der Rechnung, nur einen sehr kleinen Beitrag auf den Radius R_C hat. Daher kommen trotz der signifikant auffälligen Werte für τ_0 von PC00 und PC25 sinnvolle Werte für R_C heraus. Es ist diskutabel, ob das Shoving-Modell in solchen Fällen sinnvoll ist.

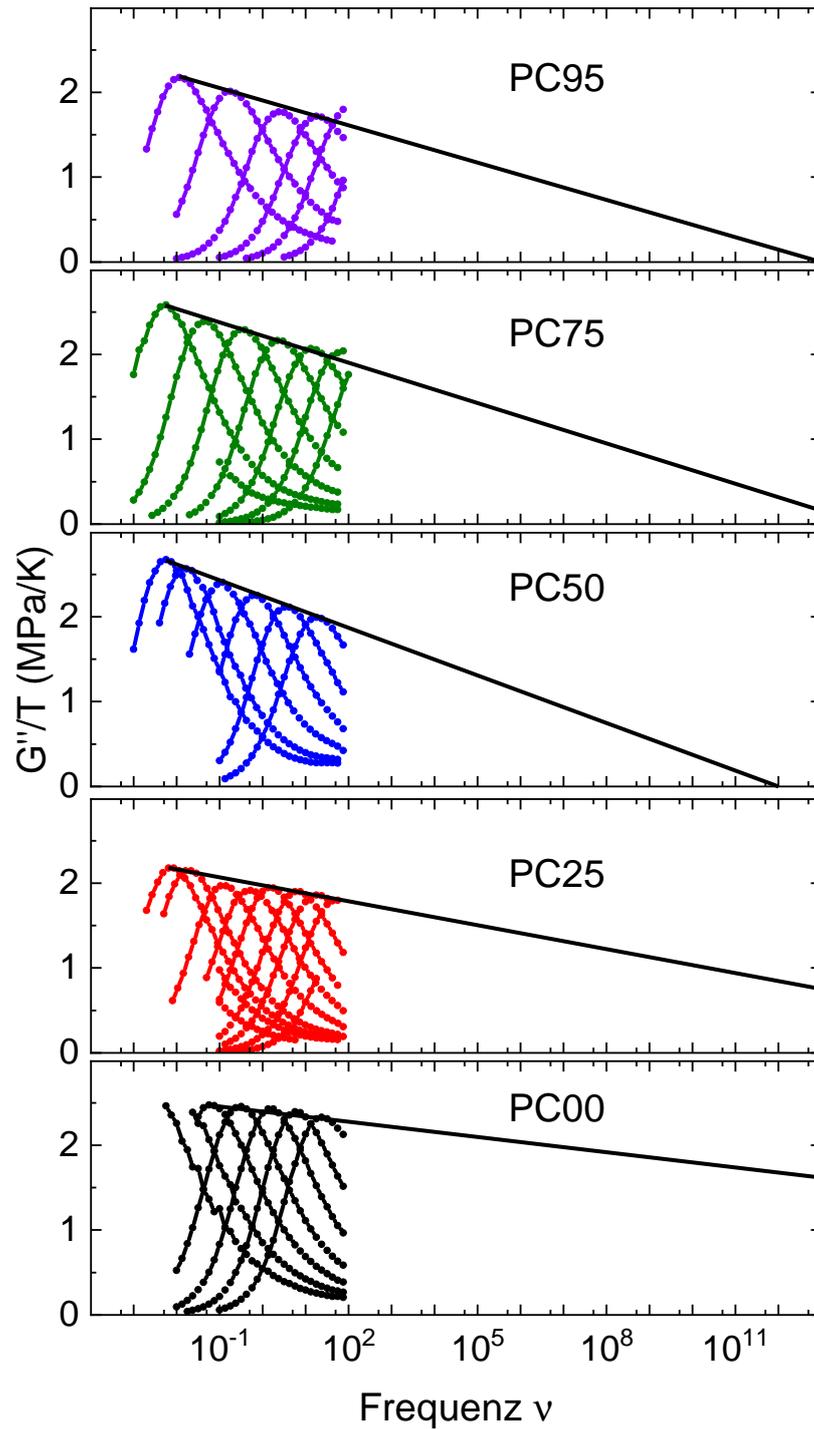


Abb. 4.5: Um die Temperatur in Kelvin reduzierte Verlustmoduln $G''(\nu)$, für die Konzentrationen PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95. Die schwarze Linie berührt die Peakmaxima für die jeweilige Konzentration und dessen Schnittpunkt mit der y-Achse sind in Tabelle 4.2 entnehmbar.

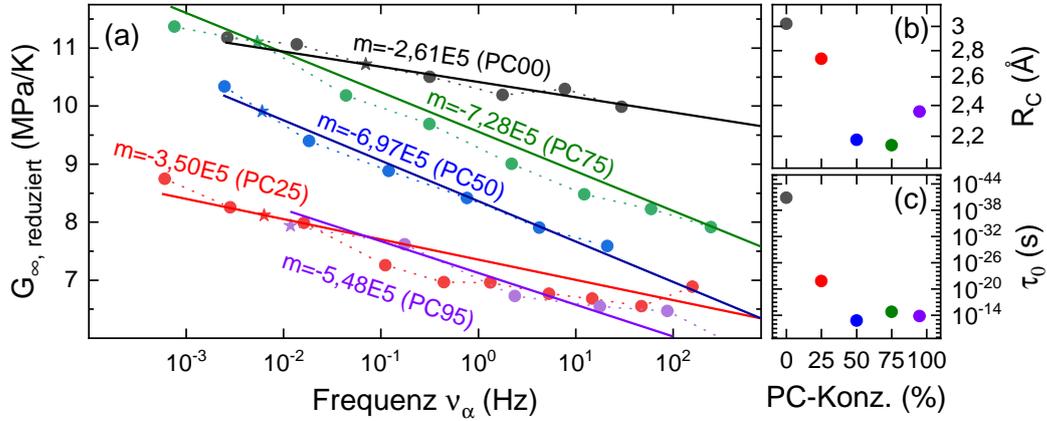


Abb. 4.6: (a) Aus der Superposition ermittelte G_{∞} aus der tiefsten Temperatur und den verwendeten y-Verschiebefaktoren. Für die x-Achse wurde die charakteristische Frequenz der Peaks verwendet. Während die Kreise die G_{∞} -Werte markieren, steht der Stern für den ersten vorgegebenen Punkt für die Geraden dar. Dieser Punkt stellt in Abbildung 4.5 die charakteristische Frequenz bei der tiefsten Temperatur, wo ein Peak noch erkennbar ist, dar. Die Steigungen m sind angegeben. (b) Aus den Parametern für jede Konzentration bestimmter Radius R_C . (c) Aus der Schnittfrequenz mit der y-Achse in Abbildung (a) und 4.5 bestimmte τ_0 -Werte gegen die PC-Konzentration aufgetragen.

Konzentration	y_0 (Pa K ⁻¹)	m (Pa K ⁻¹)	V_C (m ³)	R_C (Å)
0	$1,07 \cdot 10^7$	$-2,61 \cdot 10^5$	$1,15 \cdot 10^{-28}$	3,02
25	$0,81 \cdot 10^7$	$-3,50 \cdot 10^5$	$8,60 \cdot 10^{-29}$	2,74
50	$0,99 \cdot 10^7$	$-6,97 \cdot 10^5$	$4,32 \cdot 10^{-29}$	2,18
75	$1,11 \cdot 10^7$	$-7,28 \cdot 10^5$	$4,13 \cdot 10^{-29}$	2,14
95	$0,82 \cdot 10^7$	$-5,48 \cdot 10^5$	$5,49 \cdot 10^{-29}$	2,36

Tabelle 4.2: Die in Abbildung 4.6 mit den logarithmischen-Achsen dargestellten y-Achsenabschnitte y_0 bei dem mit Stern gekennzeichneten Punkt in Abbildung 4.6. m stellt die Steigung der Geraden dar. Das Shoving-Volumen V_C wurde aus m und Gleichung (4.6) ermittelt.

4.4 Verbindung mikroskopischer und makroskopischer Fließeigenschaften

Das BNN-Modell (s. Gleichung (3.1)) stellt einen Ansatz dar, eine mikroskopische Eigenschaft (hier: Sprungrate bzw. Frequenz des strukturellen α -Prozess ν_*) eines Systems zu verknüpfen mit einer makroskopischen Größe (hier: Gesamtfluss F_0).

Analog zu der dielektrischen Spektroskopie für Gleichung 3.1, kann die BNN-Gleichung mit den genannten Größen zu

$$F_0 = 2\pi\nu_* \cdot p \cdot \Delta J \quad (4.7)$$

umgeschrieben werden. Im Fall, dass die Messdaten eine Proportionalität zwischen F_0 und ν_* aufweisen, ist die selbe Ursache zwischen mikroskopischer und makroskopischer Proportionalität zu erwarten. Falls die Gleichung anwendbar ist und ein gekoppeltes System betrachtet wird, wird in Anlehnung an die dielektrisch Spektroskopie für den Korrekturfaktor p ein Wert nahe 1 prognostiziert. Für einige reine Systeme [98] konnte das Modell erfolgreich angewendet werden. An dieser Stelle soll geklärt werden, ob dies auch der Fall für die hier gemessene Konzentrationsreihe ist.

Die Relaxationsstärke ΔJ aus den Spektren der Rheologie ist schwierig präzise zu erhalten, was an den artefaktbelasteten Plateaus liegt. Das Plateau F_0 der Fluidität lässt sich leicht in diversen Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen ablesen und ist ausreichend, um die benötigten Faktoren für die BNN-Gleichung zu erhalten. Daher werden diese F_0 Plateaus betrachtet. Es wird ebenso wie in Kapitel 3 vorgegangen und das RBM an $F'(\nu)$ angelegt und die Parameter des RBM für die BNN-Gleichung verwendet.

In Abbildung 4.7 sind Spektren der Konzentrationen PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95 für je vier Temperaturen dargestellt. Die Spektren lassen sich in drei Bereiche aufteilen. Zu den niederen Frequenzen hin ist ein Plateau erkennbar, dessen $F'(\nu)$ -Wert als F_0 bezeichnet wird. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in dem die Steigung monoton zunimmt, bis eine näherungsweise konstante Steigung erreicht wird. Das Plateau ist in dem Messfenster bei höheren Temperatur markanter. Für geringe Temperaturen hingegen nimmt der Bereich mit maximaler Steigung einen größeren Teil des gemessenen Spektrums ein. Weiterhin ist erkennbar, dass der Plateau-Wert F_0 und ν_* mit zunehmender Temperatur ansteigt und damit F_0 und ν_* korreliert sind. Auf den ersten Blick kann dies als positiver Hinweis dafür gesehen werden, dass die BNN-Gleichung anwendbar sein könnte.

Das RBM stimmt mit hoher Genauigkeit mit den Messdaten in Abbildung 4.7 überein. Aus den daraus entnehmbaren Parametern des RBM wird F_0 gegen ν_* aufgetragen in Abbildung 4.8.

Es ist durch die durchgezogenen Linien erkennbar, dass für jede Konzentrationen, eine Steigung von ungefähr 1 vorliegt. Dies verdeutlicht eine gute Anwendbarkeit der BNN-Relation und ist ein Hinweis darauf dafür, dass es eine Verbindung von makroskopischen und mikroskopischen Flusseigenschaften gibt. Dabei ist kein systematischer Zusammenhang zwischen der Anordnung der Datenpunkte und den Konzentrationen erkennbar.

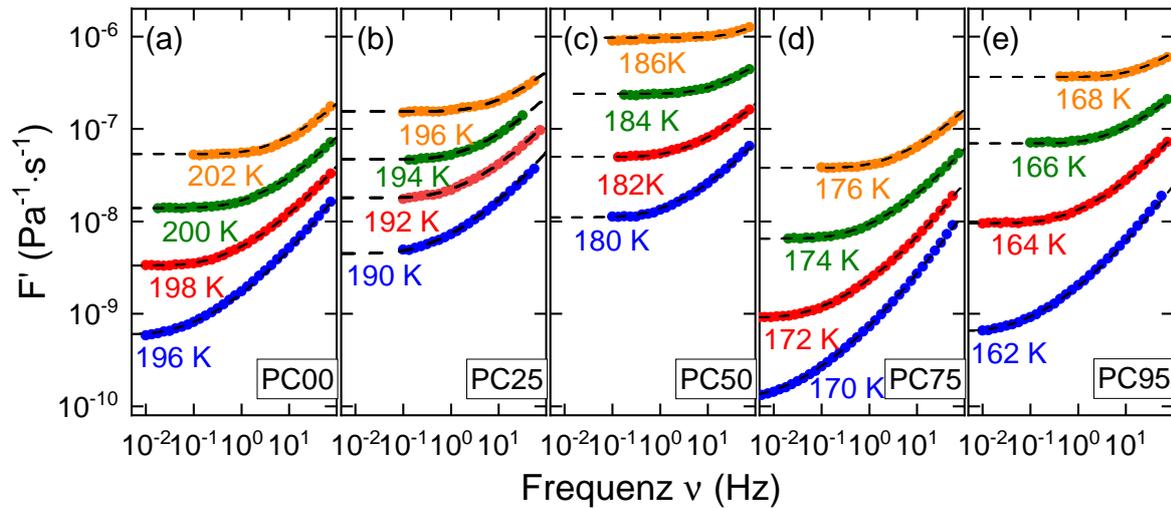


Abb. 4.7: Der Realteil der Fluidität $F'(\nu)$ gegen die Frequenz aufgetragen für die Konzentrationen PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95. Dabei stellen die Kreise die Datenpunkte bei konstanter Temperatur dar, während schwarz gestrichelte Linien die RBM-Regression darstellen.

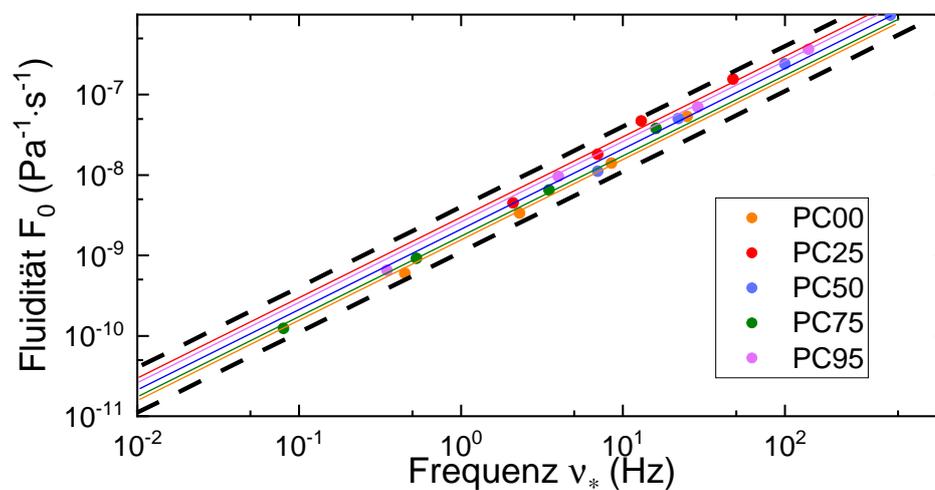


Abb. 4.8: F_0 gegen ν_* aus den Schiefefaktoren des normierten RBM-Regressionen aufgetragen für die Mischungen PC00, PC25, PC50, PC75 und PC95. Die beiden äußeren schwarzen gestrichelten Linien repräsentieren die Steigung $p=1$ und umschließen die Datenpunkte. Die durchgezogenen Linien stellen ebenfalls die Steigung 1 dar und sind im mittleren Bereich der jeweiligen Konzentration gleicher Farbe positioniert.

Mithilfe der RBM-Werte in Abbildung 4.8 sind Mittelwerte für die Relaxationsstärke $\Delta J = F_0/\nu_*$ ermittelt worden. Diese Werte sind in Tabelle 4.3 zusammen mit den zuvor gezeigten ΔJ -Werten von Tabelle 4.1 dargestellt. Die Werte stimmen nicht exakt überein und weichen in einzelnen Fällen stark voneinander ab. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass $\Delta J_{\text{Mittelwert}}$ aus Mittelwerten über verschiedene Temperaturen berechnet wurde, während ΔJ_{RBM} und ΔJ_{CD} aus verschiedenen artefaktbehafteten Darstellungsformen für eine einzelne Referenztemperatur bestimmt sind. Nichtsdestotrotz liegen alle Zahlenwerte in einem engen Wertebereich beieinander.

Bezeichnung	$\Delta J_{\text{Mittelwert}} [\text{GPa}^{-1}]$	$\Delta J_{\text{RBM}} [\text{GPa}^{-1}]$	$\Delta J_{\text{CD}} [\text{GPa}^{-1}]$
PC00	$1,64 \pm 0,36$	$1,45 \pm 0,07$	$1,43 \pm 0,04$
PC25	$2,89 \pm 0,66$	$2,14 \pm 0,11$	$1,51 \pm 0,20$
PC50	$2,10 \pm 0,36$	$1,59 \pm 0,08$	$1,65 \pm 0,09$
PC75	$1,88 \pm 0,36$	$1,87 \pm 0,09$	$2,18 \pm 0,11$
PC95	$2,36 \pm 0,40$	$2,21 \pm 0,11$	$2,57 \pm 0,11$

Tabelle 4.3: Mittelwerte und Standardabweichungen für die ermittelten $\Delta J_{\text{Mittelwert}}$ -Werte aus Abbildung 4.8. Die Größen für ΔJ_{RBM} und ΔJ_{CD} entstammen aus Tabelle 4.1. Die Fehler für ΔJ_{RBM} wurden mit einer ablesbaren Ungenauigkeit des Plateaus von 5 % abgeschätzt. Die Fehler für ΔJ_{CD} wurden aus der Interpolation ermittelt.

4.5 Strukturelle Dynamik

In diesem Unterkapitel fokussieren wir uns auf die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der strukturellen Zeitskala.

Ein direkter Vergleich der strukturellen, rheologischen Relaxationszeiten der bisher gezeigten Mischserie ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Neben den bisher untersuchten Konzentrationen, werden zusätzlich Vergleichsdaten für PC aus Quelle [22] verwendet. Gefüllte Kreise sind Datenpunkte, für welche im Schermodul $G''(\nu)$ ein Peakmaximum erkennbar ist. Unausgefüllte Kreise hingegen sind Datenpunkte, welche lediglich aus der Frequenz-Temperatur-Superposition in den Messdaten erhalten worden sind, da das Peakmaximum für diese nicht im gemessenen Frequenzspektrum liegt. Erkennbar ist, dass der Glassübergang zu niedrigeren Temperaturen T_g in PC als in [BPyr][BF₄] liegt. Dies ist angesichts der in Kapitel 4.1 genannten Glasübergangstemperaturen zu erwarten. Außerdem sind die Zeiten deutlich ihren Konzentrationen nach angeordnet. Das spricht dafür, dass die Mischungen keine irreversible, chemische Reaktionen aufweisen, welche die Relaxationszeiten sichtlich beeinträchtigt. Vielmehr verhalten sich die Mischungen in scherrheologischen Experimenten wie einfache homogene Flüssigkeiten. Neben den rheologischen Relaxationszeiten sind in Abbildung 4.9 noch dielektrische Relaxationszeiten enthalten. Die Konzentrationen PC25, PC75 und PC95 zeigen kleinere Relaxationszeiten der dielektrischen Daten gegenüber den rheologischen Daten. Für PC50 sind diese Daten ungefähr deckungsgleich. Allerdings sind für PC00 die Relaxationszeiten der rheologischen Daten kleiner. Dies kann als ein Hinweis auf ein komplexeres mikroskopisches Verhalten zwischen Masse und Ladungstransport verstanden werden.

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der rheologischen Relaxationszeiten können Daten bei gleicher Temperatur (isotherm) oder gleicher Relaxationszeit (isochron) miteinander verglichen werden. Für den isothermen Vergleich, müssen Messdaten verglichen werden, die bei derselben Temperatur aufgenommen worden sind. Aufgrund des großen T_g Unterschiedes von ungefähr 30 K liegen die Dynamikbereiche der Proben soweit auseinander, dass es nicht möglich ist für alle Mischungen eine gleiche Messtemperatur zu finden.

Bei einem isochronen-Vergleich der Relaxationszeiten werden für alle Mischungen Datenpunkte mit derselben Relaxationszeit τ benötigt. Da dies nicht exakt gegeben ist, sondern die τ -Werte lediglich nah beieinander liegen, wird eine Vogel-Fulcher-Tammann(VFT)-Regression $\tau = \tau_0 \cdot \exp(D/(T - T_0))$ nach Gleichung (2.2) verwendet, mit welcher ein Vergleich bei einer festen Relaxationszeit möglich wird.

Die ermittelten Parameter für die Regression der einzelnen Mischungen, können Tabelle 4.4 entnommen werden. Es wird dabei kenntlich, dass insbesondere der τ_0 -Wert einen großen Fehler aufweist. Dies liegt darin begründet, dass die Datenpunkte in einem zu kleinen Wertebereich liegen. Dieser kleine Wertebereich führt dazu, dass nur eine geringe Krümmung beobachtet wird und entsprechend der Grenzwert τ_0 einen großen Fehler aufweist.

Nichtsdestotrotz ist der Regressionsfehler für den Isochronen-Vergleich vernachlässigbar, da für diesen nur Relaxationszeiten nahe der gemessenen Datenpunkte verglichen werden.

Bezeichnung	PC/IL-c [%]	τ_0 [s]	$\Delta\tau_0$ [s]	D [K]	ΔD [K]	T_0 [K]	ΔT_0 [K]
PC00	0/100	$5 \cdot 10^{-22}$	$4 \cdot 10^{-21}$	3004	843	134	6
PC25	25/75	$9 \cdot 10^{-18}$	$3 \cdot 10^{-17}$	2093	261	133	2
PC50	50/50	$4 \cdot 10^{-25}$	$6 \cdot 10^{-25}$	3422	160	115	1
PC75	75/25	$2 \cdot 10^{-24}$	$1 \cdot 10^{-23}$	3070	385	115	1
PC95	95/5	$1 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$	786	57	137	1
PC	100/0	$9 \cdot 10^{-17}$	$5 \cdot 10^{-17}$	1128	31	128	1

Tabelle 4.4: Für die verschiedenen Konzentrationen in Abbildung 4.9 aus Gleichung (2.2) ermittelte Parameter und Fehlern.

Die in der Abbildung 4.9(a) dargestellten blauen Geraden markieren die konstanten Relaxationszeiten von 0,1s und 100s. Um nun für die beiden markierten blauen Geraden eine Isochrone zu bilden, aus den in Tabelle 4.4 angegebenen Interpolationsparametern, wird zunächst Gleichung (2.2) nach der Temperatur umgestellt, siehe Gleichung (4.8), und für die drei fehlerbehafteten Größen eine Messabweichung (siehe Gleichung (4.9)) aufgestellt. Da später die inverse Temperatur $1000/T$ betrachtet wird, werden beide Gleichungen auch zu dieser Größe umgestellt. Im nächsten Schritt werden die Gleichungen für $\tau \in \{0, 1\text{ s}; 100\text{ s}\}$ gelöst.

$$T = T_0 + \frac{D}{\ln \frac{\tau}{\tau_0}} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1000}{T} = \frac{1000 \cdot \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)}{D + T_0 \ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)} \quad (4.8)$$

$$\Delta T = \Delta T_0 + \frac{\Delta D}{\ln \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)} + \frac{D \cdot \Delta \tau_0}{\tau_0 \cdot (\tau - \ln(\tau_0))^2} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta \left(\frac{1000}{T} \right) = 1000 \cdot \frac{\Delta T}{T^2} \quad (4.9)$$

In Abbildung 4.9 können die Resultate betrachtet werden. Die VFT-Regressionslinien liegen in guter Näherung auf den Datenpunkten. Weiterhin befinden sich die errechneten Punkte der Mischserie für $\tau \in \{0, 1 \text{ s}; 100 \text{ s}\}$ in den Abbildungen 4.9(b, c). Die schwarze gestrichelte Linie dient zur Führung der Augen. Im einfachsten Fall würde man annehmen, dass der Glasübergang einer Mischung mit zwei Stoffen unterschiedlicher Glasübergangstemperaturen proportional zu seinen Konzentrationen aufgereiht liegt. Damit kann die Flüssigkeit als eine einfache Mischung gesehen werden, was typischerweise der Fall bei Mischungen ist, wo beide Komponenten polar sind. Es ist erkennbar, dass die Punkte einer linearen Steigung folgen, auch wenn die Fehlerbalken für PC00 und PC75 vergleichsweise groß im Vergleich zu den Positionen und Fehlerbalken der anderen Datenpunkte ist. Daher kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den Mischungen um einfache Flüssigkeiten handelt. Überraschend hieran ist, dass keine Polarität auf molekularer Ebene existieren sollte, da [BF4] aufgrund seiner Symmetrie kein Dipolmoment aufweisen kann. Der Ursprung der Polarität liegt vermutlich im System aus Kation und Anion, da [BPyr] ein Dipolmoment von 0,88 D hat.

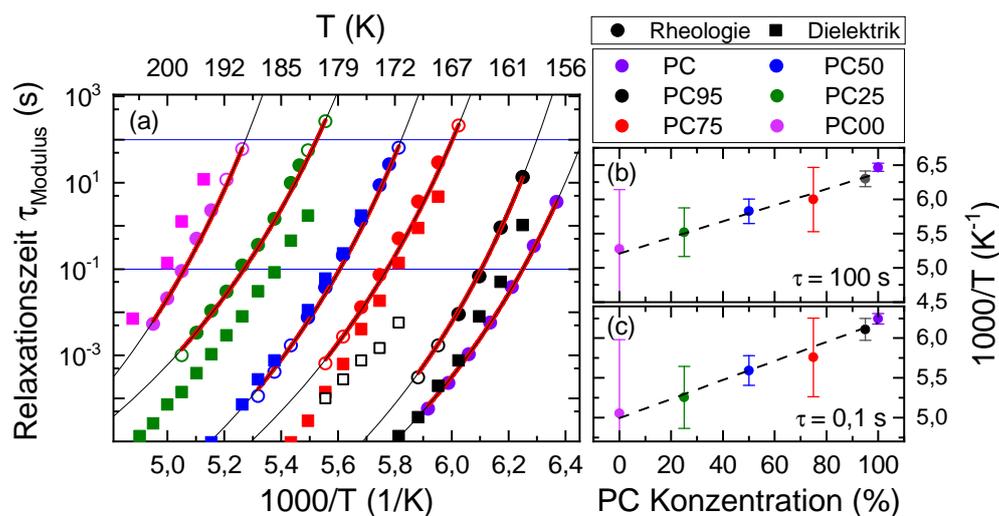


Abb. 4.9: In (a) sind die rheologischen und dielektrischen Relaxationszeiten für die unterschiedlichen Konzentrationen von PC zu [BPyrr][BF₄] dargestellt. Die roten Regressionslinien sind VFT-Interpolationen (Gl. (2.2)), wobei die schwarzen Linien Verlängerungen der sich dabei ergebenden Funktion darstellen. Die isochronen Schnittpunkte zwischen den blauen Linien und den Regressionslinien aus (a) sind in (b) (100 s) und (c) (0,1 s) als $(1000/T)$ gegen die PC-Konzentration dargestellt. Die dabei dargestellten Punkten der Bilder (b) und (c) sind aus der VFT-Interpolation ermittelt worden. Die ermittelten Parameter der Interpolation sind Tabelle 4.4 entnehmbar. Für reines PC sind Literaturdaten aus [22] verwendet worden. Die offenen Quadrat-Symbole der PC95 Probe stellen den abgelesenen zweiten Prozess dar. Dieser Prozess kann für ein gemessenes Spektrum im Anhang 7.1 betrachtet werden.

4.6 Vergleich von dielektrischen Antworten mit hydrodynamischen Aspekten

Da ein besonderer Schwerpunkt dieser Arbeit der Zusammenhang von struktureller und elektrischer Relaxation ist, werden die bisherigen Masterkurven (Kapitel 4.2) aus der Rheologie mit dielektrischen Daten bei gleicher Temperatur verglichen. Dabei stammen die verwendeten Mischproben für die rheologischen und dielektrischen Messungen aus der selben Präparation und sind dem selben Rollrandglas entnommen worden. Die Messungen haben am selben Tag stattgefunden. Dabei wurden die dielektrischen Messdaten der Proben PC50 und PC95, die Herr P. Münzner zuvor bereits untersucht hatte, im Rahmen der vorliegenden Arbeit reproduziert und zeigen eine gute Übereinstimmung. Im späteren werden für PC00 Messdaten von Herrn P. Münzner verwendet. Es werden im Folgenden die im Rahmen dieser Arbeit eigenen gemessenen Daten verwendet. Die PC95 Probe wird hier nicht behandelt, da diese in den dielektrischen Spektren ein komplexes Antwortverhalten aufweist. Dies kann im Anhang in Abbildung 7.1 nachvollzogen werden.

In den Abbildungen 4.10 (a, c, e, g) wird der Imaginärteil des Schubmoduls $G''_{\text{Norm}}(\nu)$ mit dem dielektrischen Verlustmodulus $M''_{\text{Norm}}(\nu)$ verglichen. Die Amplituden sind zu Vergleichszwecken auf den Peak normiert.

Bei allen Moduldaten zeigt sich eine sehr ähnliche Steigung auf der Niederfrequenzseite des Peakmaximums, wie es bei einer einfachen Flüssigkeit nach der Debye-Theorie zu erwarten wäre. In Abbildung 4.10(a) ist für die Konzentration PC00 kenntlich, dass das Peakmaximum der dielektrischen Messung bei niedrigeren Frequenzen liegt als das der rheologischen Messung. Dies deckt sich mit Abbildung 4.10(b), wo in $J'(\nu)$ und $\varepsilon'(\nu)$ ebenfalls der rheologische Prozess schneller ist. Dies deutet darauf hin, dass die strukturelle Relaxation tatsächlich schneller ist als die Ionen Dynamik aufweist. Dies ist verwunderlich, da bei ionischen Flüssigkeiten der strukturelle und elektrische Relaxationsprozess üblicherweise der selbe ist. Allerdings liegen der rheologische und dielektrische Wendepunkt in Abbildung 4.10(b) nicht weit auf der Frequenzachse voneinander entfernt. Ein möglicher Grund für die geringe Verschiebung im Frequenzbereich könnte eine Verunreinigung durch Wasser einer der beiden Proben sein. Eine weitere Möglichkeit besteht in einem anderen Temperaturmessprotokoll, was bei Relaxationsprozessen nah am Glasübergang zu Frequenzverschiebungen führen kann. Allerdings ist ein Alterungseffekt bei einer beobachteten charakteristischen Frequenz von ungefähr 10^{-1} Hz und 10^0 Hz unwahrscheinlich.

Auffällig bei den Moduldaten von PC25, PC50 und PC75 sind die Verschiebungen zwischen den rheologischen und den dielektrischen Daten. Bei PC25 und PC75 zeigt die dielektrische Spektroskopie eine schnellere Dynamik als die rheologische Spektroskopie. Allerdings zeichnet sich bei PC50 eine identisch schnelle strukturelle und Ionen-Dynamik ab. Der Vergleich unterhalb der Proben zeigt die größte Veränderung der Dynamik aufgrund der geringsten Hinzugabe von Propylencarbonat in die reine ionische Flüssigkeit, also von PC00 zu PC25.

In den Abbildungen 4.10(b,d,f,h) werden die Realteile der Komplianz $J'(\nu)$ mit den Realteilen der Permittivität $\varepsilon'(\nu)$ verglichen. Die dargestellten Geraden zeigen die Position des

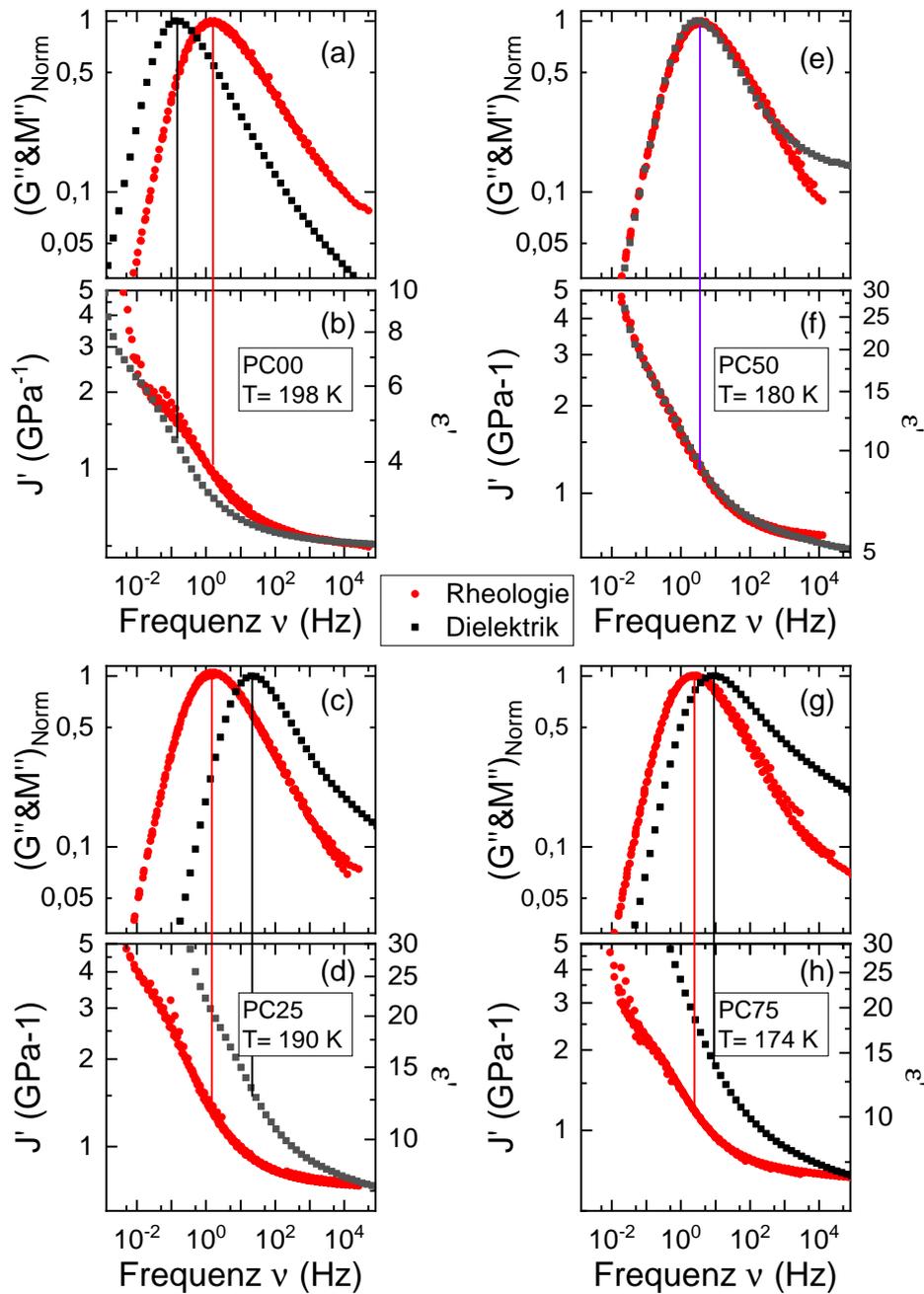


Abb. 4.10: Dielektrische Rohdaten sind als schwarze Quadrate und rheologische Daten als rote Kreise dargestellt. Dabei sind für die rheologischen Daten die Masterkurven zur entsprechenden Referenztemperatur gezeigt. Die dielektrischen Rohdaten sind bei der entsprechenden Temperatur aufgenommen. In den Abbildungen (a), (c), (e) und (g) ist der aufs Maximum normierte dielektrische und rheologische Modul dargestellt. Darunter in Abbildungen (b), (d), (f) und (h) die dazugehörigen Permittivität- und Komplianz-Realteile. Die vertikalen Linien, welche von den oberen Abbildungen zu den unteren führt, stellen die Position der Peakmaxima in den entsprechenden Farben für $J'(\nu)$ und $\epsilon'(\nu)$ dar. Die dielektrischen Daten für PC00 sind von Herrn P. Münzner entnommen.

Peakmaximum im Modul. Jedoch sind diese Wendepunkte nicht bei allen Graphen gut ausfindig zu machen. Insbesondere für PC75 (h) ist keinerlei Stufe für die schwarz dargestellten Messdaten erkennbar. Die Verschiebung der Dynamik zwischen den rheologischen und dielektrischen Messungen für PC25 und PC75 kann unterschiedliche Gründe haben. In PC75 ist zu gleichem molekularem Verhältnis (1:1:1) zu Anionen und Kationen enthalten. Damit ist ein großer Anteil der Mischung dipolar und daraus resultiert ein großes $\Delta\varepsilon$ welches möglicherweise für eine Verschiebung des dielektrischen Prozesses zu höheren Frequenzen sorgt ($\tau_M = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_S}$, s.2.3). Allerdings kann damit nicht die Verschiebung der Dynamik von PC25 erklärt werden. Hier ist eine tatsächliche Entkopplung zwischen strukturellem Prozess und Ladungsprozess anzunehmen, da hier die Ionen überwiegen und damit den dominierenden Anteil des Prozesses darstellen. Insgesamt kann gesagt werden, dass an dieser Stelle ein komplexeres Verhalten zwischen rheologischen und dielektrischen Daten beobachtbar ist. Um zu klären, ob PC75 aufgrund eines großen dipolaren Momentes eine Verschiebung aufweist, könnten andere Systeme mit geringerer Polarität als PC als Mischpartner verwendet werden.

Um die zuvor bestimmten Radien R_C aus Tabelle 4.2 miteinander in Relation zu setzen, wird eine weitere Größe herangezogen.

An dieser Stelle soll der hydrodynamische Radius (Stokes-Einstein Radius) R_H ermittelt werden 2.3. Dabei korreliert der Wert des hydrodynamischen Radius nicht direkt mit der tatsächlichen Größe des Atoms/Moleküls. Vielmehr handelt es sich um einen effektiven Radius. Beispielsweise ziehen hydrophile Substanzen bei Bewegungen Wasser mit, was dazu führt, dass sich der effektive Radius erhöht. Ein weiteres Beispiel stellen Assoziationen von Molekülen zu Molekülverbänden dar, die ebenfalls den effektiven Radius vergrößern können.

Der hydrodynamische Radius R_H lässt sich als

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad \text{Stokes-Einstein-Gleichung} \quad (4.10)$$

angeben. Bei k_B handelt es sich um die Boltzmann Konstante, T ist die Temperatur in Kelvin, η die Viskosität und D der Diffusionskoeffizient.

Da der Diffusionskoeffizient D in Gleichung (4.10) unbekannt ist und wir den hydrodynamischen Radius R_H bestimmen wollen, müssen wir die Diffusion durch bekannte Größen ersetzen. Hierzu können Gleichungen für ionische Flüssigkeiten verwendet werden, welche den Ladungstransport beschreiben.

In der Nernst-Einstein-Gleichung (Siehe Kapitel 2.3 oder [31, Kapitel 2.3])

$$D_\sigma = \frac{k_B T}{nq^2} \sigma_0 \quad \text{Nernst-Einstein-Beziehung} \quad (4.11)$$

taucht die Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_0 (DC-Leitfähigkeit) auf, welche in der dielektrischen Spektroskopie gemessen werden kann. Auch die Ladung q und die Teilchendichte n sind bekannt. Diese lassen sich mithilfe der Dichte ρ und der Molmasse M_w ($n = \rho/M_w$) bestimmen, wobei darauf geachtet werden muss, dass für die ionische Flüssigkeit Ionenpaare vorliegen und dementsprechend für die Anzahldichte n ein Faktor 2 hinzukommt.

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

Unter der Annahme, dass der Ladungstransport und der Massetransport auf dem selben physikalischen Mechanismus, d.h. $D_\sigma = D$, beruhen, können die Gleichungen kombiniert werden zu

$$R_H = \frac{nq^2}{6\pi\frac{\sigma_0}{F_0}}, \quad (4.12)$$

wobei η aus der Stokes-Einstein-Gleichung durch $\eta = 1/F_0$ ersetzt wurde. Da die Höhe des Plateaus in der Darstellungsform $F'(\nu)$ am besten ablesbar ist und das Plateau keine signifikante Freiheits zum Schieben von Daten bietet, werden die Daten aus der Dielektrik und der Rheologie mit einem Skalierungsfaktor an den Plateaus ausgerichtet, bis diese übereinstimmen. Hier werden die $\sigma'(\nu)$ -Daten an die $F'(\nu)$ -Daten geschoben. Ebenfalls werden die normierte der Schermodule $G'(\nu)$ und der verschobene dielektrische $M'(\nu)$ miteinander verglichen. Dies ist in Abbildung 4.11 für die Mischungen PC00, PC25, PC50 und PC75 dargestellt. Dort sind die Realteile der Fluidität und der Leitfähigkeit sowie die Imaginärteile der Mo-

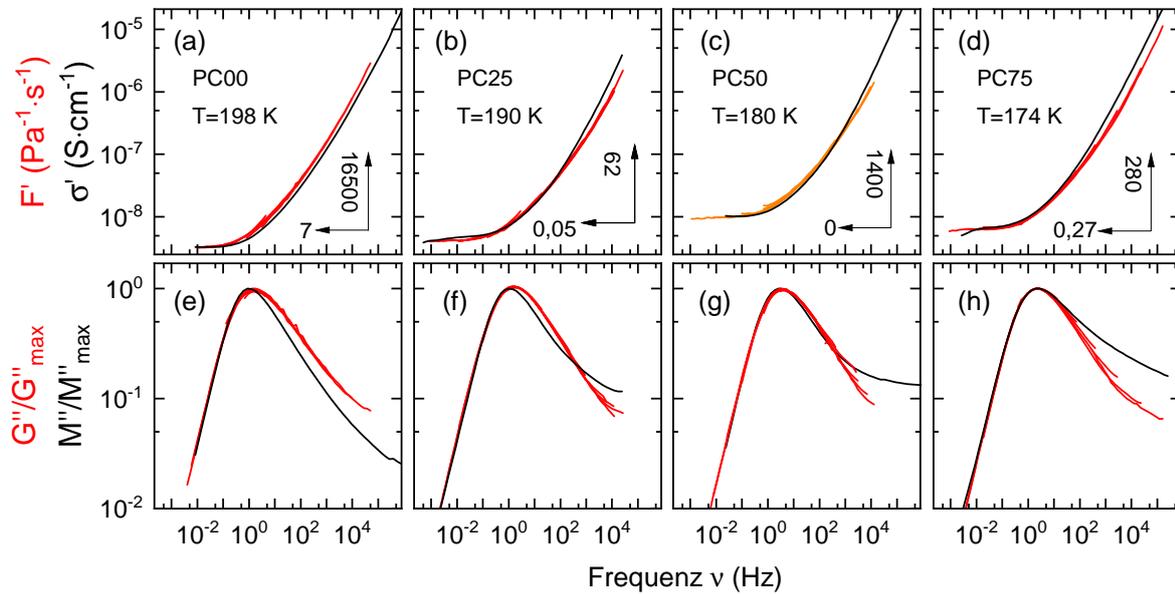


Abb. 4.11: Für die Mischungen PC00, PC25, PC50 und PC75 sind die Rheologie-Masterkurven (Rote Linien) aus Kapitel 4.2 in der Realteil-Darstellung der Fluidität $F'(\nu)$ gegen die Frequenz aufgetragen. Die schwarzen Linien stellen die Dielektrik-Daten dar, welche bei der gleichen Temperatur gemessen wurden und mit jeweils einen festen Faktor für ν und σ' skaliert sind. Diese Skalierung bewirkt in einer doppeltlogarithmischen Darstellung eine Verschiebung der Datenpunkte. Die multiplizierten Faktoren sind als zwei-Pfeile mit den Zahlenfaktor entsprechend für x- und y-Richtung dargestellt. Unter den $F'/\sigma'(\nu)$ -Darstellungen befinden sich geschobene Normen der $G'/M'(\nu)$ -Darstellungen

duln für PC00 (a,e), PC25 (b,f), PC50 (c,g) und PC75 (d,h) dargestellt. Während PC00 und PC50 recht große y-Verschiebungen von 16500 und 1400 zeigen, sind die y-Verschiebungen für PC25 und PC75 deutlich kleiner. Es fällt auf, dass sich bis auf PC50 die Steigungen auf

der Hochfrequenzseite vom Peakmaximum zwischen dielektrischen und rheologischen Daten unterscheiden. Insbesondere die Steigung der dielektrischen Daten flacht mit zunehmendem Propylencarbonat-Anteil ab. Für PC00 und PC25 ist die Flanke steiler als die der rheologischen Daten. Bei PC75 ist die Steigung flacher als die aus der Rheologie. Bei PC50 sind die Steigungen zwischen 10^1 Hz bis 10^3 Hz identisch. Dann zeigt sich für höhere Frequenzen der Einfluss eines weiteren Prozesses. Dieser sogenannte „excess-Wing“ zeigt sich auch in reinem Propylencarbonat [22], was die Ausprägung einer Flanke mit Zunahme an PC-Anteil erklären könnte. Diese Abweichungen in den Steigungen spiegeln sich auch im Realteil der Fluidität und Leitfähigkeit wieder. Der Hauptprozess hat eine hohe Ähnlichkeit in beiden Methoden. Während der sekundäre Prozess („excess-Wing“) keine Ähnlichkeit aufweist. Durch diesen Vergleich kann eine Unterscheidung gemacht werden, ob es sich bei einen der beiden Prozesse um den Hauptprozess handelt oder nicht. Um abschätzen zu können wie groß der mittlere Abstand l zwischen den einzelnen Teilchen ist, um diesen mit dem hydrodynamischen Radius R_H zu vergleichen, wird eine Abschätzung über die Dichte und dem Molekulargewicht durchgeführt. Dazu wird zunächst, mit dem molaren Anteil χ , die mittlere Dichte ρ_M mit

$$\rho_M = \chi_{PC} \cdot \rho_{PC} + \chi_{IL} \cdot \rho_{IL} \quad (4.13)$$

und die mittlere Molekularmasse m_M mit

$$m_M = \frac{\chi_{PC} \cdot M_{PC} + \chi_{IL} \cdot M_{IL}}{N_A} \quad (4.14)$$

errechnet.

Aus der mittleren Dichte und Masse lassen sich die wechselwirkenden geladenen Teilchen pro Volumenelement mit

$$n = \frac{\rho_M}{m_M} \cdot (0 \cdot \chi_{PC} + 2 \cdot \chi_{IL}) \quad (4.15)$$

errechnen. Dabei muss bedacht werden, dass sich ionische Flüssigkeiten aus den Ladungsträgern Anionen und Kationen zusammensetzen. Daher zählt die Teilchenanzahl in Abhängigkeit des Kompositionsanteils doppelt. PC hingegen weist keinerlei Ladungsträger auf, sodass es nicht zur Anzahl der geladenen Teilchen beiträgt. Der Kehrwert in

$$V_{\text{Mittel}} = \frac{1}{n} \quad (4.16)$$

stellt ein effektives Volumen pro Teilchen dar.

Wenn nun angenommen wird, dass das Volumen der Teilchen näherungsweise als Kugel dargestellt werden kann, kann ein mittlerer Ladungsabstand l über

$$l = \sqrt[3]{\left(\frac{3}{4\pi} V_{\text{Mittel}}\right)} \quad (4.17)$$

ermittelt werden. Die Länge l lässt sich mit dem hydrodynamischen Radius R_H vergleichen. Allerdings wird ein Vergleich dieser beiden Zahlenwerte Erwartungsgemäß stark abweichen.

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

Bezeichnung	ρ_M [kg m ⁻³]	m_M [kg]	σ_0/F_0 (S Pa s m ⁻¹)	V_{Mittel} [m ³]	l (Å)	R_H (Å)
PC00	1195	$3,7 \cdot 10^{-25}$	0,006	$1,53 \cdot 10^{-28}$	3,3	14,73
PC25	1210	$3,2 \cdot 10^{-25}$	1,613	$1,51 \cdot 10^{-28}$	3,5	0,05
PC50	1205	$2,7 \cdot 10^{-25}$	0,071	$1,49 \cdot 10^{-28}$	3,8	0,85
PC75	1200	$2,2 \cdot 10^{-25}$	0,357	$1,47 \cdot 10^{-28}$	4,4	0,10

Tabelle 4.5: Ermittelter hydrodynamischer Radius R_H aus Gleichung (4.12). Die verwendeten Parameter sind in dieser Tabelle ebenfalls angegeben. Die verwendeten Dichten von Propylencarbonat ($\rho_{PC} = 1195 \text{ kg m}^{-3}$) [99, Tabelle 1.1] und [BPyrr][BF₄] ($\rho_{IL} = 1214 \text{ kg m}^{-3}$) [91, Tabelle 2] sind für die Temperatur von 25 °C und bei Raumdruck $p=0,1$ bar angegeben.

Der hydrodynamische Radius ist bei einer hoch Wasserlöslichen Substanz wie [BPyrr][BF₄] als sehr groß zu erwarten. Außerdem wird bei der Länge l der PC-Anteil vernachlässigt, da dieser keine Anionen oder Kationen beiträgt.

In Tabelle 4.5 sind die ermittelten hydrodynamischen Radien R_H dargestellt. Es wird erkennbar, dass sich trotz der sehr ähnlichen Länge l der hydrodynamische Radius von PC00 gegenüber den Konzentrationen PC25, PC50 und PC75 um ein bis zwei Größenordnungen unterscheidet. Weiterhin fällt auf, dass die Radien von PC25 und PC75 am geringsten sind. Überraschend ist, dass die dazwischen liegende Konzentration PC50 einen deutlich größeren Radius aufweist.

Die aus der Rheologie und dem Shoving-Modell ermittelten Werte für R_C (s. Tabelle 4.2) und die ermittelten Werte für l weisen keine signifikant Abweichung voneinander auf. Dies wird als ein Indikator der guten Anwendbarkeit des Shoving-Modells gesehen. Allerdings ist der hydrodynamische Radius nicht vergleichbar mit diesen Zahlenwerten. Auch wenn nur ein rheologischer Prozess in der Mischserie erkennbar ist, gibt es in Anbindung zur dielektrischen Messmethode Hinweise darauf, dass intrinsische/mikroskopische Effekte stattfinden. Diese Effekte scheinen Einfluss auf den hydrodynamischen Radius zu nehmen. Während der große Radius R_H für die nominell reine Probe PC00 über die stark hydrophile Eigenschaft erklärt werden kann, ist dies für die Mischungen nicht möglich. Die Werte für die Mischungen sind unrealistisch klein. Da die DC-Leitfähigkeit σ_0 in der Gleichung (4.10) Teil des Nenners darstellt, könnte für die Mischungen möglicherweise ein begünstigender Effekt auf die Leitfähigkeit vermutet werden. Dies könnte ein Hinweis auf einen vergleichbaren Effekt sein, wie des erwähnten Türmechanismus [11, 12].

Um diese Hinweise zu überprüfen, könnten in zukünftigen Arbeiten weitere Konzentrationen und Mischpartner untersucht werden.

4.7 Fazit

Dieses Kapitel fokussiert auf die Interaktionen zwischen Ionentranslation und dipolarer Reorientierung in einem komplexen Material, welches beide Typen enthält. Aus diesem Grund wurde als zu untersuchendes System eine homologe Reihe aus einer ionischen Flüssigkeit, die aus Ionen mit keinen oder sehr kleinen Dipolmomenten besteht ([BPyrr][BF₄]), und einer sehr polaren Flüssigkeit, nämlich Propylencarbonat (PC), ausgewählt. Eine wichtige Frage, die hier behandelt wird, ist, inwieweit die viskoelastische Antwort dieser Mischung, die bei verschiedenen Konzentrationen untersucht wird, die Möglichkeit bietet zwischen einer dominanten Coulomb- oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu unterscheiden. Aus diesem Grund liegt das Hauptaugenmerk auf der scherrheologischen Antwort, obwohl die dielektrische Antwort zu Referenzzwecken ebenfalls berücksichtigt werden.

Hierzu wurden zunächst die Spektralformen der rheologischen Messdaten analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass für verschiedene Konzentrationsanteile von PC und [BPyrr][BF₄] ein struktureller Relaxationsprozess in den Rheologie-Spektren für PC00, PC25 und PC75 bei Temperaturen nahe des Glasübergangs erkennbar ist. Weiterhin zeigte das RBM einen guten Überlapp mit den Masterkurven bei gleichen Konzentrationen für die Darstellungsformen des Schermoduls $G^*(\nu)$ und der Komplianz $J^*(\nu)$. Ähnlich gute Interpolationen konnten mit einer Cole-Davidson-Regression für den Bereich der strukturellen Relaxation und zu tieferen Frequenzen hin erzielt werden. Allerdings konnten die Messdaten mithilfe einer Cole-Davidson-Regression diese Masterkurven nicht zu größeren Frequenzen als dem strukturellen Relaxationsprozess beschrieben werden. Im Vergleich der Spektralformen der unterschiedlichen Masterkurven im Realteil und Imaginärteil des Schermoduls G^* zeigten sich nach der Konzentration geordnete Amplituden. Die höchsten Schermodul-Werte hatte die reine ionische Flüssigkeit [BPyrr][BF₄] (PC00), während PC95 die geringsten Werte aufwies. Weiterhin zeigte sich kein qualitativer Unterschied der Spektralformen.

Für das Shoving-Modell, welches gut für reine Flüssigkeiten funktioniert [100], wurde untersucht, ob dieses auch für eine binäre Flüssigkeit anwendbar ist und ob es Auffälligkeiten im „shoving“-Volumen und damit auch in der binären Flüssigkeit gibt. Die Auswertung des Shoving-Modells zeigte, dass für alle untersuchten Proben die V_C -Werte in realistischen Bereichen zwischen 10^{-28} m^{-3} und 10^{-30} m^{-3} liegen. Dies deutet darauf hin, dass das Shoving-Modell zur Beschreibung des Mischsystems geeignet ist. Allerdings sind für die inverse Anklappfrequenz τ_0 bei PC00 und PC25 unrealistische Werte bestimmt worden. Dies konnte nicht vollständig erklärt werden, allerdings könnte als erster Ansatzpunkt die Eyring-Theorie genutzt werden.

Die BNN-Gleichung stellt eine Möglichkeit dar, eine mikroskopische (die Frequenz der Repositionierung) und eine makroskopische (der Gleichgewichtszustand der Fluidität) Flusseigenschaft in Relation zueinander zu setzen. Hierdurch können Abweichungen von der Binärmischung zu einfachen Flüssigkeiten untersucht werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass das RBM nicht nur für eine Masterkurve in zwei Darstellungsformen mit einer Referenztemperatur funktioniert, sondern auch für verschiedene Temperaturen in dem Realteil der Fluidität $F'(\nu)$. Hierbei wurden die Konzentrationen PC00, PC25, PC75 und PC95 be-

4 Rheologische Untersuchung von Mischungen aus dipolaren und ionischen Flüssigkeiten

trachtet. Das Auftragen von F_0 gegen die charakteristische Frequenz ν_* zeigte eine in guter Näherung eine Steigung von 1 bei gleichen Konzentrationen und unterschiedlichen Temperaturen. Bei Vergleich der unterschiedlich ermittelten ΔJ sind Abweichungen bei dem resultierenden Parameter erkennbar (aus dem RBM, dem Cole-Davidson Regression und aus der BNN-Gleichung). Allerdings sind die Abweichungen gering und können über die Datenwerte, welche „artefakt-behaftet“ sind, erklärt werden.

Bei den strukturellen Relaxationszeiten ergab sich ein klarer Trend, dass mit zunehmendem PC Anteil die Glasübergangstemperatur zunimmt. Dabei konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und inversen Glasübergangstemperatur gezeigt werden. Dies entspricht dem einfachsten Fall einer direkten Proportionalität zwischen Konzentrationsverhältnis und der strukturellen Relaxationszeit. Aus den Untersuchungen der strukturellen Relaxationszeit des binären Systems zeigt sich somit das Verhalten einer idealen Mischung.

Bei der Bestimmung des hydrodynamischen Radius, mithilfe der Gleichung 4.12 und rheologischen sowie dielektrischen Messdaten, zeigten sich ein ungewöhnlicher Effekt. Es konnte beobachtet werden, dass zwischen den rheologischen Fluiditäts- und dielektrischen Leitfähigkeits-Daten, die Frequenzverschiebung auf nichttriviale Weise von der Konzentration abhängt. Dementsprechend kann dies, als zweiter Effekt, auch in dem Verhältnis zwischen den Gleichgewichtszustandsgrößen σ_0/F_0 beobachtet werden.

Damit kann zusammenfassend gesagt werden, dass die Rheologie alleine keine besonderen Effekte für die Binärmischung aufzeigt. Jedoch wies die reine ionische Flüssigkeit ausgehend vom Shoving-Modell ein ungewöhnliches Verhalten bei der Bestimmung der Grenzfrequenz τ_0^{-1} auf. Dasselbe Verhalten von deutlich zu kleinen Grenzfrequenzen war bei PC25 zu beobachten. Im Zusammenhang mit den dielektrischen Daten gibt es Auffälligkeiten im hydrodynamischen Radius R_H und den Skalierungsfaktoren in der Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ und der Frequenz ν . Der Grund dafür konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Zukünftige Arbeiten könnten diese Auffälligkeiten näher untersuchen, indem beispielsweise weitere Konzentrationen oder andere Mischpartner verwendet werden.

5 Ionische Flüssigkeiten in einer festen Matrix - Ionogele

Bisher wurden nur Systeme betrachtet, bei denen die mechanischen und elektrischen Freiheitsgrade und die damit einhergehenden Eigenschaften entweder gekoppelt oder entkoppelt sind. Oft ist gerade eine Entkopplung dieser Eigenschaften von Interesse: In der industriellen Anwendung gibt es die Nachfrage nach Batterien, die einen ausreichend festen Elektrolyten und gleichzeitig eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen. Ein Ansatz aus der Literatur [14] für diese Eigenschaftskombination sind sogenannte Ionogele. Hierfür werden ionische Flüssigkeiten in eine Netzwerkmatrix, die aus beispielsweise Gelatine als Gelbildner und aus Wasser besteht, eingebracht, wodurch sich makroskopisch die Viskosität erhöht, sodass das Gel nicht fließt.

Um diesen Ansatz zu verfolgen, werden in diesem Kapitel die folgenden Substanzen verwendet. Es wird als ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-dicyanamid ($C_{10}H_{15}N_5$, [BMIM][DCA], Reinheitsgrad > 98 %) von der Firma IoliTec sowie der Gelbildner Gelatine (175 Bloom) von der Firma Roth verwendet. Außerdem wurden von der Firma Sigma-Aldrich das gelbildende κ -Carrageen und Reinstwasser (H_2O) für die Probenherstellung genutzt. Das Reinstwasser liegt nach Händlerangabe doppelt destilliert und deionisiert vor.

5.1 Reines [BMIM][DCA]

Um einschätzen zu können, ob ein signifikanter Wassergehalt vorhanden ist, wird das als wasserfrei angenommene [BMIM][DCA] mithilfe der rheologischen und dielektrischen Spektroskopie gemessen. Diese Probe wurde vorher einen Tag lang in einem Vakuumofen bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck unter 20 mbar gelagert, um den Wassergehalt zu reduzieren. Daraufhin wird die [BMIM][DCA] Probe in die dielektrische Zelle eingebracht und im dielektrischen Spektrometer direkt im Anschluss gemessen. Da es sich bei dieser ionischen Flüssigkeit um ein sehr leitfähiges System handelt, werden in diesem Kapitel alle Messungen, wenn nicht explizit anders angegeben, mit einer Anregungsspannung von 0,1 V durchgeführt. Die Ergebnisse für das nominell reine [BMIM][DCA] sind in Abbildung 5.1 als Imaginärteil des Modulus M , als Realteil der Permittivität ε und als Realteil der Leitfähigkeit σ dargestellt.

Laut differenzkalorimetrischen (DSC) Messungen [101] hat [BMIM][DCA] mit einem Wassergehalt von 0,515 Gewichtsprozent einen Glasübergang bei 183 K. Da es für reines [BMIM][DCA] keinen Literaturwert für T_g gibt und der Wassergehalt gering ist, wird diese Glasübergangstemperatur als Referenz für die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate genutzt. In Abbil-

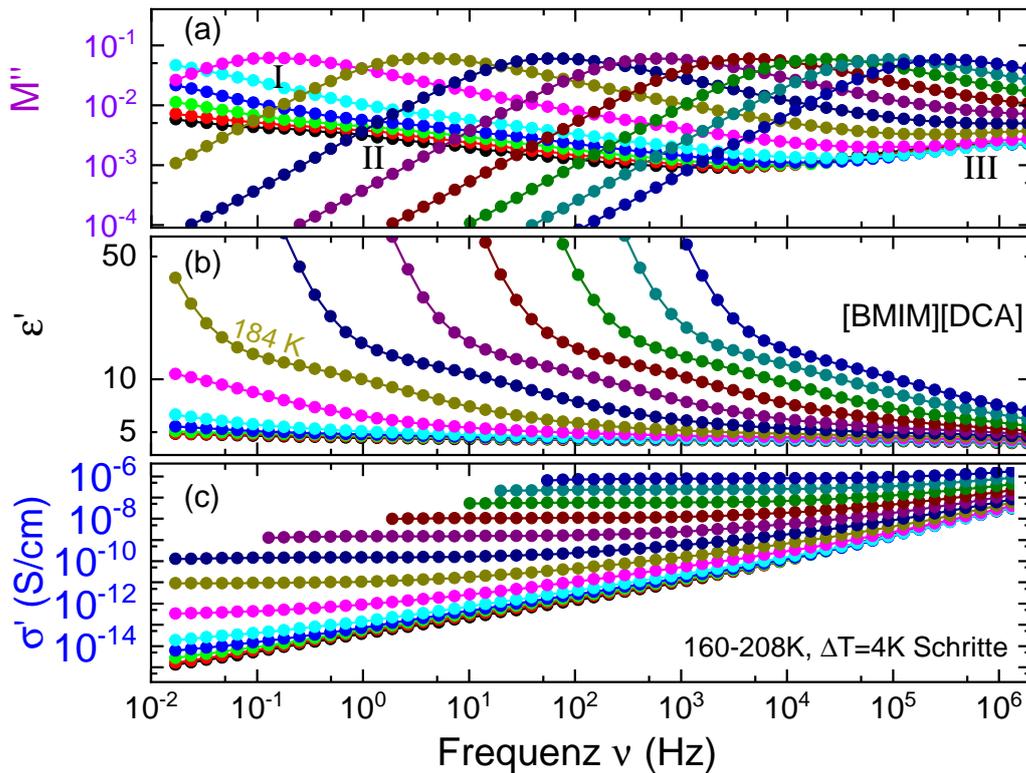


Abb. 5.1: Dielektrische Spektren der ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA] in den Darstellungen des Imaginärteils des Modulus M'' (a), des Realteils der Permittivität ϵ' (b) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' (c) im Temperaturbereich von 160 K bis 208 K in 4 K Schritten.

Abbildung 5.1(a) zeigt den dielektrischen Verlustmodulus M'' von [BMIM][DCA]. Die charakteristische Frequenz z.B. für 180 K bei 0,1 Hz stellt die Leitfähigkeits-Relaxationsfrequenz ν_* dar. Dieser Prozess ist bei ionischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise [BMIM][DCA], häufig an die strukturelle Relaxation gekoppelt, d.h. beide Relaxationen haben gleiche Zeitskalen [102].

Der Glasübergang eines Systems liegt konventionsgemäß bei der Temperatur, bei der die Relaxationszeit des strukturellen Prozesses 100 s beträgt. Da die DSC Messung einen Glasübergangstemperatur T_g bei ungefähr 183 K impliziert, ist es naheliegend, dass entweder der Hauptprozess in der dielektrischen Spektroskopie nicht die strukturelle Relaxation darstellt oder aber dass die Probe beispielsweise mit Wasser kontaminiert ist und daher eine schnellere Dynamik aufweist. Das Spektrum des Hauptprozesses weist gegenüber einer Debye-Relaxation eine Verbreiterung auf der rechten Seite und somit eine asymmetrische Form auf. Die Form des Hauptprozesses bleibt auf den ersten Blick unter Temperaturveränderung gleich. Zudem verschiebt sich der Hauptprozess mit abnehmender Temperatur zu tieferen Frequenzen hin. Dabei ist diese Verschiebung nicht gleichmäßig bei gleichen Temperaturschritten, sondern nimmt mit geringerer Temperatur zu. Aufgrund dieses Verhaltens kann vermutet werden, dass eine Be-

schreibung mit dem Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gesetz (siehe Kap.2.2) zweckmäßig ist. Um dies zu überprüfen, werden die temperaturabhängigen Peakpositionen ν_* abgelesen und in Relaxationszeiten τ_{rel} umgerechnet, wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben. Diese werden anschließend in Abbildung 5.6 mit den Zeitskalen aus der Rheologie verglichen.

Bei den Temperaturen 160 K bis 176 K tritt ein zweiter Prozess auf, welcher sich als Schulter, rechts vom Hauptpeak, in den Spektren widerspiegelt. Dieser Prozess wird bei tieferen Temperaturen deutlicher erkennbar, da sich der Prozess von dem langsameren separiert. Bei diesem Prozess könnte es sich um einen β -Prozess handeln, welcher in vielen verschiedenen Glasbildnern (inklusive ionischen Systemen) aufzufinden ist [103]. Da dies hier jedoch nicht klar ist, wird der Prozess mit Prozess II gekennzeichnet.

Weiterhin ist ein Ansatz eines Peaks bei hohen Frequenzen und tiefen Temperaturen zu erkennen. Hierbei könnte es sich um einen γ -Prozess mit einer sehr niedrigen Aktivierungsenergie oder um ein experimentelles Artefakt handeln. Da diese Erscheinung nicht voll aufgelöst in den Spektren auftaucht, kann gemutmaßt werden, ob es sich hierbei um einen weiteren Prozess oder aber ein Artefakt handelt. Dieser Prozess wird als Prozess III bezeichnet, ist für diese Arbeit jedoch nicht von Relevanz.

In Abbildung 5.1(b) ist der Realteil der Permittivität ϵ' dargestellt. Das Spektrum kann z.B. für 184 K in drei Bereiche aufgeteilt werden: Bei tieferen Frequenzen (bis ungefähr 0,1 Hz) fällt ϵ' stark ab. Dieses Verhalten entspricht der Elektrodenpolarisation. Bei höheren Frequenzen geht ϵ' in eine sigmoidale Form über, was als ein Hinweis auf einen Relaxationsprozess gedeutet werden kann. Bei noch höheren Frequenzen verändert sich ϵ' zu einem Plateau, das charakteristisch für ϵ_∞ ist. Hier ist der Wert $\epsilon_\infty \approx 5$ dieses organische Glasbildner ungewöhnlich groß, da typischerweise ϵ_∞ im Bereich von 3 liegt ([104, 105]; Mit Brechungsindex n ist Näherungsweise $n^2 \approx \epsilon_\infty$). Die Stufe in ϵ' kann aufgrund der Elektrodenpolarisation nicht vollständig aufgelöst werden, allerdings kann trotzdem eine Relaxationsstärke $\Delta\epsilon \approx 10$ abgeschätzt werden.

Abbildung 5.1(c) stellt den Realteil der Leitfähigkeit σ' dar. Bei 184 K ist exemplarisch ein gut definiertes Plateau bei den niederen Frequenzen bis ungefähr 5 Hz zu erkennen. Der Plateauwert stellt die wichtigste Größe der DC-Leitfähigkeit dar. Bei dieser Temperatur liegt der Wert ungefähr bei $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$. Bei höheren Frequenzen wird das Verhalten von $\sigma'(\nu)$ mit einer zunehmenden effektiven Steigung bis zu einem maximalen Steigungswert stark frequenzabhängig. Hier handelt es sich um die AC-Leitfähigkeit. Die charakteristische Frequenz des Überganges zwischen dem DC- und AC-Bereich liegt ungefähr bei der Position des Wendepunktes der Sigmoiden in $\epsilon'(\nu)$ und dem Peak von $M''(\nu)$. Der Übergang zwischen DC- und AC-Verhalten verschiebt sich mit höheren Temperaturen zu größeren Frequenzen und das DC-Plateau liegt bei höheren σ' -Werten.

Bei einer Temperatur 176 K lässt sich ein Plateau bei ungefähr $10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$ abschätzen. Dies ist ein typischer Wert für ionische Flüssigkeiten am Glasübergang [106]. Zusammen mit der Information, dass die keine Plateausprünge als Funktion der Temperatur beobachtet wurden, liegt nahe, dass die Probe bei der Messung nicht kristallisiert ist.

Bei tieferen Temperaturen (160 K bis 172 K) zeigt $\sigma'(\nu)$ allerdings ein komplizierteres Verhalten, welches von den Prozessen II und III herrührt.

Die bisherigen Messinformationen sind allerdings nicht ausreichend. Einerseits kann nicht eindeutig der Hauptprozess in der dielektrischen Spektroskopie als Repräsentant der Strukturrelaxation und nicht als ionischer Relaxationsprozess gedeutet werden. Weiterhin fehlen Informationen, um später die mechanischen Einwirkungen mit und ohne Gelbildner aufgrund der Netzwerkstruktur zu vergleichen.

Da uns die mechanischen Eigenschaften von [BMIM][DCA] ebenfalls interessieren, wurden auch scherrheologische Daten aufgezeichnet und betrachtet.

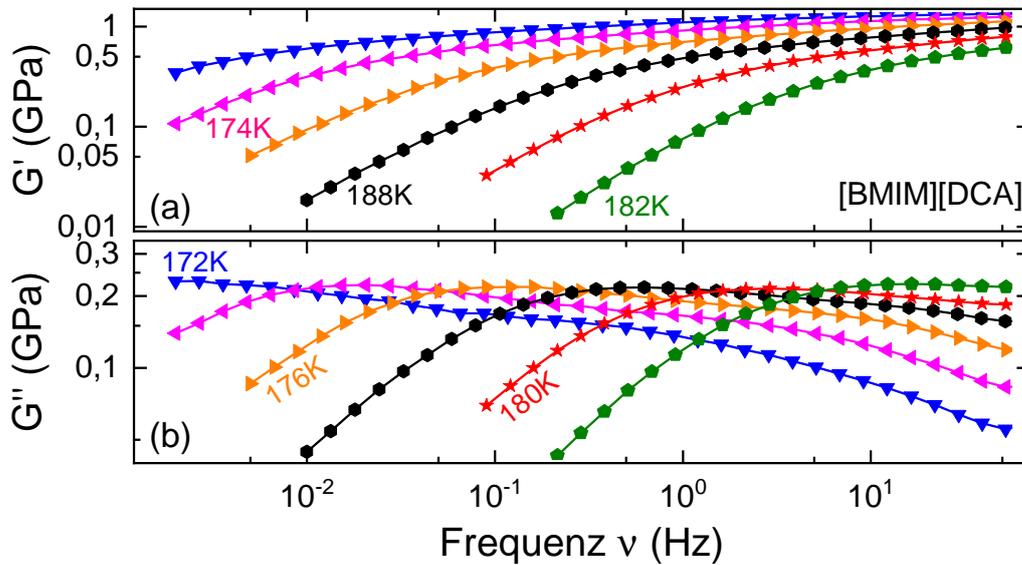


Abb. 5.2: Darstellung des scherrheologischen Moduls für [BMIM][DCA] im Temperaturbereich 172 K bis 182 K, aufgezeichnet in 2 K Schritten.

In Abbildung 5.2 sind der Scher-Speichermodul G' (a) und Scher-Verlustmodul G'' (b) dargestellt.

Für 178 K ist in $G'(\nu)$ ein Anstieg der Messdaten mit zunehmender Frequenz erkennbar, bis diese in ein Plateau mit einem Wert von ungefähr 1,5 GPa übergehen. Typische Größenordnungen für den Grenzwert des Speichermoduls von Materialien unterhalb der Glasübergangstemperatur (bekannt als Instantan-Schermodul G_∞), liegen ebenfalls im Bereich von GPa [67, 107, 108].

Für 178 K sind in $G''(\nu)$ Hinweise auf eine Bimodalität zu erkennen. Der Peak bei ungefähr 0,5 Hz stellt die strukturelle Relaxation dar. Damit liegt der Hauptprozess bei vergleichbarer Temperatur nahe an den Daten der dielektrischen Spektroskopie, was bedeutet, dass die Struktur- und die Ladungsrelaxation kaum voneinander separiert sind. Ungefähr zwei Dekaden zu höheren Frequenzen verschoben, ist die rechte Flanke eines weiteren Prozesses erkennbar.

Diese Beobachtung stützt die Interpretation der zuvor gezeigten dielektrischen Messdaten, siehe Abbildung 5.1. Dort konnten auch mehrere Relaxationsprozesse gesehen werden und der Hauptprozess ebenfalls ungefähr zwei Dekaden vom nächsten Sekundärprozess entfernt. Der Prozess III aus der dielektrischen Spektroskopie konnte mit der Rheologie nicht untersucht werden, da dieser sich nicht in einem zugänglichen Temperatur- und Frequenzfenster befindet. Um zu überprüfen, ob die Terminalmode erreicht ist und zu testen, ob die Superposition hier

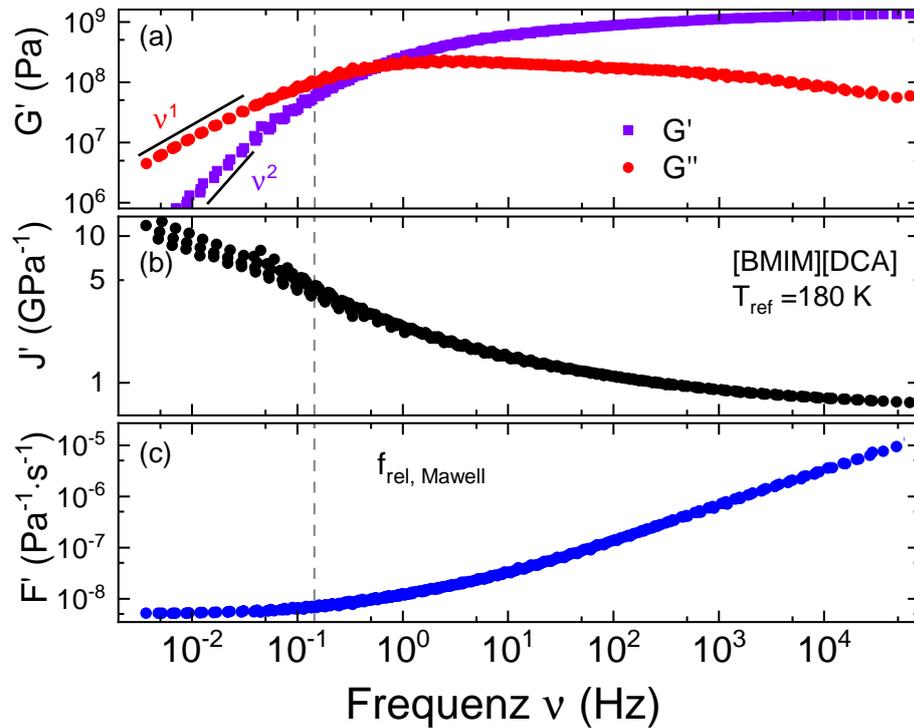


Abb. 5.3: Superposition der einzelnen Spektren aus Abbildung 5.2 führt zu diesen erstellten Masterkurven. Die Masterkurven sind in den frequenzabhängigen Darstellungen des Real- und Imaginärteils der Module G' & G'' (a), des Realteils der Komplianz J' (b) des Realteils der Fluidität F' sowie des Realteils der Viskosität dargestellt. Die vertikale Linie markiert das errechnete $f_{\text{rel, Maxwell}}$ aus der Maxwell-Relation, siehe Gleichung ??.

gültig ist, werden Masterkurven in verschiedenen Darstellungsformen angefertigt, welche in Abbildung 5.3 gezeigt sind. Hierbei wurde 180 K als Referenztemperatur verwendet und die anderen Messkurven an diese mithilfe von Verschiebe-Faktoren zusammen geschoben.

In Abbildungen 5.3 ist erkennbar, dass in guter Näherung eine Superposition der einzelnen Messkurven aus Abbildung 5.2 möglich ist. Auf die in Abbildung 5.3(b) auftretende Kurvenschar (d.h. keine Superponierbarkeit) wird im nächsten Abschnitt eingegangen. Es ist in Abbildung 5.3(a) für $G'(\nu)$ und $G''(\nu)$ ebenfalls, wie im dielektrischen $M''(\nu)$, eine Bimodalität erkennbar. In den anderen Darstellungen ist diese Bimodalität nicht auffindbar. Weiterhin

ist auch näherungsweise ein Maxwell-Verhalten feststellbar, welches anhand der Steigungen 1 im Verlustmodul $G''(\nu)$ und einer ungefähren Steigung von 2 im Speichermodul $G'(\nu)$ zu sehen ist. Ebenfalls interessant ist, dass der $G''(\nu)$ -Peak für 180 K bei ungefähr 1 Hz liegt, während der Peak bei der dielektrischen Spektroskopie in Abbildung 5.1 bei ungefähr 0,1 Hz liegt. Dies bedeutet, dass die Relaxationszeit in der Rheologie kürzer ist und damit die beiden Dynamiken entkoppelt sind.

Der Realteil der Komplianz $J'(\nu)$ in Abbildung 5.3(b) deutet eine nicht vollständig auflösbare Stufe an, welche aufgrund eines „low-Torque“-Effektes im Niederfrequenzbereich zustande kommt. Der Effekt ähnelt im Resultat der Elektrodenpolarisation aus der Dielektrik-Darstellung von $\epsilon'(\nu)$, auch wenn der Ursprung des „low-Torque“-Effektes ein anderer ist. Dieser Effekt sorgt auch dafür, dass sich bei den tieferen Frequenzen eine Kurvenschar ausbildet. Trotz des Artefaktes ist eine Relaxationsstärke ΔJ von ungefähr 10 GPa^{-1} abschätzbar. Diese Relaxationsstärke ist vergleichsweise groß, gegenüber üblicheren Zahlenwerten vieler anderer (nicht assoziierender, nicht polymerisierter) Substanzen am Glasübergang von $\Delta J \approx 3 \text{ GPa}^{-1}$ [109]. Da die Stufe nicht komplett aufgelöst werden kann, wird an dieser Stelle mithilfe der Maxwell-Relation

$$\tau = \frac{\eta_0}{G_\infty} \quad \text{Maxwell-Relation [110, Kap. 2]}$$

und dem Wissen, dass $F^* = \frac{1}{\eta^*}$ ist, die Relation für das Fluiditätsplateau $F_0 = \frac{1}{\eta_0}$ aufgestellt. Für die Referenztemperatur von 180 K ergibt sich gerundet $F_0 = 5,1 \text{ GPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und für G' den größten abgelesenen gerundeten Wert von $G'_\infty = 1,4 \text{ GPa}$. Dementsprechend ist $\tau \approx 1,1 \text{ s}$ und $f_{\text{rel,Maxwell}} \approx 0,16 \text{ Hz}$. Die Position dieser Frequenz ist in Abbildung 5.3 als vertikale Linie in allen Abbildungen dargestellt.

Um zu überprüfen, ob es sich bei einem der sekundären Prozesse um eine Wasserverunreinigung handelt, wird im nächsten Abschnitt Wasser zu dem [BMIM][DCA] hinzugegeben. Im Falle einer Wasserverunreinigung sollte somit eine Verstärkung des sekundären Prozesses zu beobachten sein.

5.2 Mischung von [BMIM][DCA] und Wasser

Gewichtsprozentage werden nachfolgend in dieser Arbeit mit $wt\%$ bezeichnet und Molprozentage mit $mol\%$. Exemplarisch für $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_x$ stellt x das Molprozent an bekannter ionischer Flüssigkeit dar. [BMIM][DCA] hat ein Molekulargewicht von $205,26 \text{ g/mol}$, während für Wasser $18,02 \text{ g/mol}$ angenommen wurde. Für dieses Unterkapitel wird eine Mischung von $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_{25}(\text{H}_2\text{O})_{75}$ hergestellt und untersucht.

Abbildung 5.4 zeigt in (a) bei den Temperaturen 154 K und 158 K prominentere langsamere II-Peaks, gegenüber dem nominell reinen [BMIM][DCA]. Da lediglich der Wasseranteil geändert wurde, lässt sich vermuten, dass Prozess II mit diesem in Zusammenhang steht.

In Abbildung 5.4(b), welche die Ergebnisse der Mischung der ionischen Flüssigkeit mit Wasser zeigt, ist gegenüber Abbildung 5.1(b) zu erkennen, dass $\Delta\epsilon$ grob um einen Faktor 2 größer

wird.

In Abbildung 5.4(c) ist keine große Änderung gegenüber der nominell reinen ionischen Flüssigkeit kenntlich, abgesehen davon, dass bei vergleichbaren Spektren die DC-Plateaus ungefähr eine Dekade größer sind. Auch auffällig ist die Verschiebung des α -Peaks (bei ungefähr gleicher

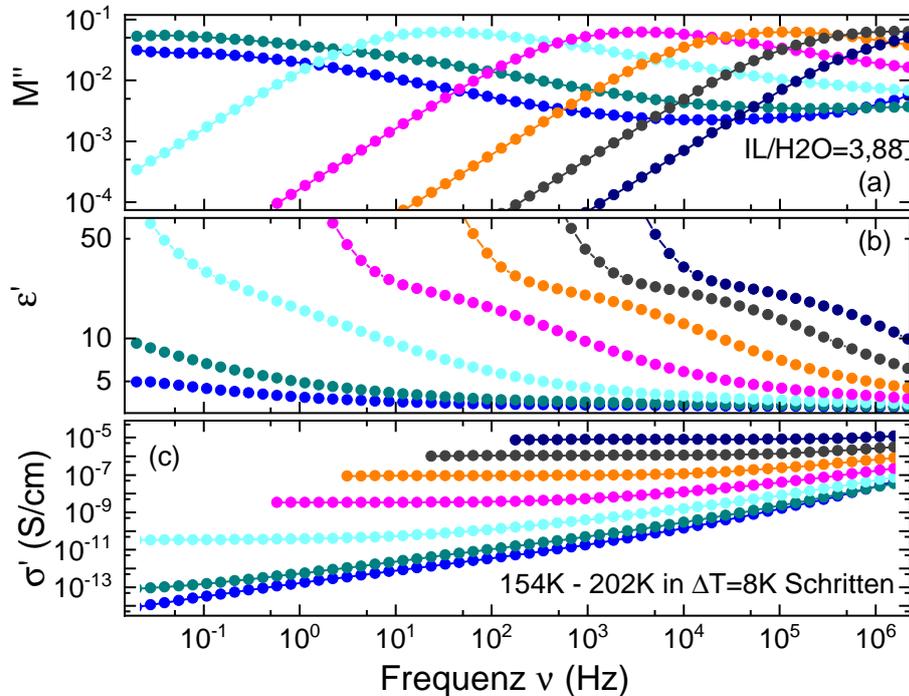


Abb. 5.4: Dielektrische Spektren einer Mischung aus $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_{25}(\text{H}_2\text{O})_{75}$ in der Darstellung vom Imaginärteil des Modulus M'' (a), des Realteils der Permittivität ϵ' (b) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' (c) im Temperaturbereich von 154 K bis 206 K in 4 K Schritten. Das Kürzel IL in der Abbildung steht für die ionische Flüssigkeit $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$.

Anregungsfrequenz), und damit auch die Glasübergangstemperatur, zu tieferen Temperaturen hin. Dies bedeutet, dass das Hinzufügen von Wasser, gegenüber der vorigen Messungen in Kapitel 5.1 eine Beschleunigung des Relaxationsprozesses bewirkt.

In der linken Spalte der Abbildung 5.5 sind die Rohdaten für den Scher-Speichermodul G' (a) und Scher-Verlustmodul G'' (b) für das $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_{25}(\text{H}_2\text{O})_{75}$ -System dargestellt. Anhand des niedrigen Temperatur- und gleichen Frequenzbereiches, gegenüber den Daten aus Abbildung 5.2, kann gesagt werden, dass die Scherantwort des explizit mit H_2O gemischten Systems ebenfalls in ihrer Dynamik beschleunigt wurde. Dies stimmt mit den Dielektrik-Daten in Abbildung 5.4 überein. In der rechten Spalte von Abbildung 5.5 ist die Superposition der einzelnen Messkurven in verschiedenen Darstellungen gezeigt. In Abbildung 5.5(c) ist näherungsweise die Terminalmode mit den Steigungen 1 und 2 erreicht. Dabei wird wie im nominell reinen $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ -System die Terminalmode ohne eine Zwischenflanke erreicht. G_∞ liegt

bei 3 GPa, womit G_∞ ungefähr doppelt so groß ist, wie für das ohne zusätzlich mit Wasser versetzte System aus Kapitel 5.1. Der Realteil der Komplianz $J'(\nu)$, siehe Abbildung 5.5(d), zeigt ebenfalls keine vollständig aufgelöste Stufe. Allerdings kann trotz des „low-Torque“-Effektes eine Relaxationsstärke von $\Delta J = 1,5 \text{ GPa}^{-1}$ abgeschätzt werden. Dies entspricht in etwa einem Sechstel der Relaxationsstärke des nominell reinen ionischen Systems, für welches $\Delta J \approx 10 \text{ GPa}^{-1}$ abgeschätzt wurde. Somit weist das System mit zusätzlichem Wasser also eine deutlich geringere Relaxationsstärke auf.

Im Realteil der Fluidität $F'(\nu)$, siehe Abb. 5.5(e), kann ein Plateau F_0 bei gerundet $2 \text{ GPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgelesen werden, womit F_0 doppelt so groß ist wie der Wert für das System ohne zusätzlich versetztem Wasser. Darüber hinaus ist der Kurvenverlauf mit einem Plateau bei tiefen Frequenzen, einer konstanten Steigung bei höheren Frequenzen sowie einem dazwischenliegenden Übergangsbereich typisch für $F'(\nu)$.

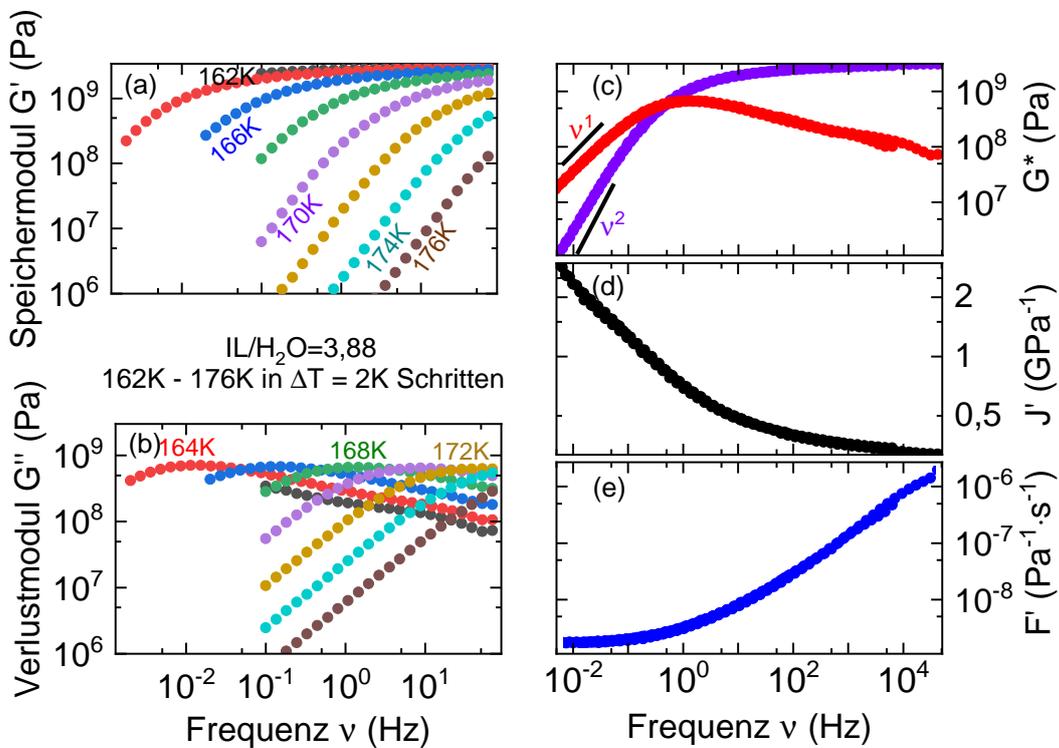


Abb. 5.5: In den Abbildungen (a) und (b) ist die scherrheologische Modulantwort für die wässrige [BMIM][DCA]-Mischung zu sehen. Die Spektren liegen im Temperaturbereich von 162 K bis 176 K und sind in 2 K Schritten gemessen worden. Rechts sind die erstellten Masterkurven durch Anwendung von Frequenz-Temperatur-Superposition auf die einzelnen Spektren aus Abbildung (a) & (b) dargestellt. Die Masterkurven sind in den Darstellungen des Real- und Imaginärteils der Moduln G' & G'' (c), des Realteils der Komplianz J' (d), des Realteils der Fluidität F' (e) sowie des Realteils der Viskosität η' (f). Das Kürzel IL steht hier für [BMIM][DCA].

Um einen Vergleich zwischen den Relaxationen des verunreinigten [BMIM][DCA] und der Mischung mit gezielt versetztem Wasseranteil anzustellen, werden die Relaxationszeiten in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Außerdem wird die geschätzte bzw. abgelesene Position des zweiten Peaks als Relaxationszeit verglichen. In Abbildung 5.6 ist dies realisiert und

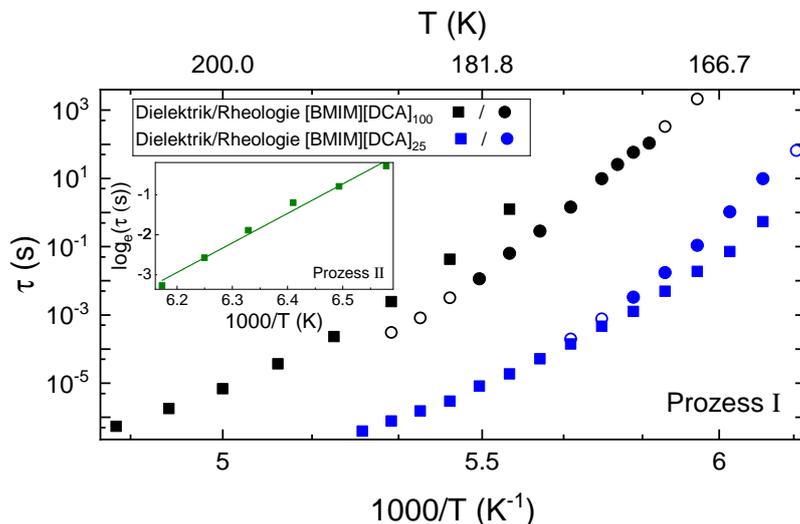


Abb. 5.6: Darstellung der ermittelten Relaxationszeiten aus dielektrischen und rheologischen Messdaten für reines [BMIM][DCA] und der Mischung aus ([BMIM][DCA]₂₅(H₂O)₇₅). Die Relaxationszeiten sind gegen den Kehrwert der Temperatur aufgetragen. Im Inset befinden sich die geschätzten Positionen des II-Prozesses und eine Regression mit einer Arrhenius-Funktion. Die Konzentration von [BMIM][DCA]₁₀₀ ist als nomineller Wert von 100% zu verstehen.

es wird deutlich, dass Wasserzugabe in den dielektrischen Spektren im Vergleich der beiden Proben ein Unterschied in τ von ungefähr einem Faktor von 10^4 bis 10^5 vorhanden ist. Dies verdeutlicht, dass eine Beschleunigung der Relaxation bewirkt. Weiterhin wird kenntlich, dass bei dem System ohne versetztem Wasseranteil die rheologischen Ergebnisse auf eine schnellere Dynamik hindeuten, als die Spektren aus der Dielektrik. Im Inset von Abb. 5.6 befinden sich die ermittelten Relaxationszeiten des Prozesses II. Als Regressionsfunktion wurde

$$\log_e(\tau) = \log_e(\tau_0) + \frac{E_\alpha}{R \cdot T} \quad \text{Siehe Kapitel 2.2, Gleichung (2.1)}$$

verwendet. R ist die allgemeine Gaskonstante, E_α ist die Aktivierungsenergie, und τ_0 der Grenzwert der Relaxationszeit τ . Bei der Regression ergaben sich für $\tau_0 = (7 \pm 1) \cdot 10^{-22}$ s und für $E_\alpha = (61 \pm 4) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Auffällig bei den ermittelten Parametern ist vorallem τ_0 , welches typischerweise in der Größenordnung von 10^{-14} s liegt, da dort die Zeitkonstante von Phononen ist, die nicht unterschritten werden sollte. Allerdings stellt die Regressionsfunktion keinen Grenzwert hin zu hohen Temperaturen dar wie bei dem VFT-Zusammenhang, sondern eine Gerade auf einer halblogarithmischen Skala, welche für inverse Temperaturen nahe und unter dem Glasübergang repräsentativ

ist. Daher kann die verwendete Arrhenius-Funktion das τ_0 nicht korrekt bestimmen. Für ein korrektes τ_0 müssten bei höheren Temperaturen mehr Datenpunkte für eine VFT-Regression aufgenommen werden. Der Wert der Aktivierungsenergie beträgt 61 kJ/mol. In Quelle [111] wird ein durch Wasser hervorgerufener ν -Prozess beschrieben, der eine Aktivierungsenergie von 55 kJ/mol aufweist.

Die Beobachtung, dass der Prozess II unter Zugabe von Wasser und einer Aktivierungsenergie nahe der aus Quelle [111] präsenter wird, spricht dafür, dass es sich bei dem zweiten Prozess um eine von Wasser in [BMIM][DCA] hervorgerufene Dynamik handelt. Die Relaxationszeiten aus den Rheologiedaten des $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_{25,8}(\text{H}_2\text{O})_{75,2}$ sind ebenfalls kürzer als im nominell wasserfreien [BMIM][DCA]. Auch ist erkennbar, dass die dielektrischen Relaxationszeiten von $([\text{BMIM}][\text{DCA}])_{25,8}(\text{H}_2\text{O})_{75,2}$ nah beieinander liegen, jedoch speziell bei tieferen Temperaturen eine schnellere Dynamik als die Rheologiedaten desselben Systems implizieren. Dies ist genau umgekehrt zu den Messdaten aus Kapitel 5.1.

Das Studium von Veränderungen der mechanischen und elektrischen Eigenschaften von Materialien, speziell im Sinne einer Entkopplung zwischen diesen beiden Eigenschaften, ist ein Ziel dieser Arbeit. Im Folgenden wird daher versucht, eine solche Veränderung unter Zuhilfenahme der bisherigen Kenntnisse aus diesem Kapitel gezielt hervorzurufen.

5.3 Ionogele

5.3.1 Herstellung von Ionogelen

Um eine Veränderung der mechanischen physikalischen Steifheit der Proben zu erreichen, wird ein sogenanntes Ionogel hergestellt. Dieses besteht aus einer ionischen Flüssigkeit, hier [BMIM][DCA], sowie Wasser und einem Gelbildner.

Gelbildner vernetzen sich aus zunächst isolierten Bausteinen zu einem viskoelastischen Netzwerk, welches als Gel bezeichnet wird. Insgesamt wurden zwei Gelbildner verwendet.

Bloom ist ein Maß für die Gelierkraft von Gelatine [112]. Dabei bedeutet ein höherer Zahlenwert eine größere Gelierkraft, die beschreibt, wie fest das gebildete Gel werden kann. Experimentell ermittelte Bloomwerte liegen allgemein zwischen 50 und 300. Die verwendete Gelatine liegt mit 175 Bloom im mittleren Bereich. Der Vorteil von Gelatine gegenüber anderen Gelbildnern ist, dass homogene Ionogele mit Gelatine als Gelbildner bereits in der Literatur auffindbar sind [14, 113, 114]. Gelatine wird häufig aus der Haut und den Knochen von Schweinen und Rindern gewonnen.

Neben Gelatine wurde der Gelbildner Carrageen verwendet, wobei Carrageen in verschiedenen Typen unterschieden wird. Das hier verwendete Carrageen entspricht dem Typ κ . Dabei beschreibt der Typ κ die Gelierkraft für Carrageen, wie es der Bloomwert für Gelatine tut. Carrageen ist pflanzlich und wird aus Algen gewonnen. Allerdings liegt zu diesem Zeitpunkt für Ionogele mit Carrageen als Gelbildner keine Literatur vor. Zudem konnte im Rahmen dieser Arbeit nur ein heterogenes Gel hergestellt werden (siehe Abbildung 5.7b).

Zur Herstellung eines solchen Ionogels wurde eine Heizplatte mit Magnetprüher von der Firma *Witeg* mit der Bezeichnung MSH-D [115] und eine Präzisionswaage der Marke *Kern* mit der Bezeichnung EMB 200-3 verwendet, deren Genauigkeit mit 1 mg angegeben ist [116].

Im Falle des Carrageen-Ionogels, wird in einem Rollrandglas Wasser abgewogen und die Heizplatte auf 60°C gestellt. Die tatsächliche Temperatur des Wassers ist jedoch durch technische Gründe, wie eingeschränkte Wärmeleitfähigkeit zwischen Wasser und Heizplatte, und Wärmeverluste um ca. 2 bis 6 °C geringer als die der Heizplatte.

Als nächster Schritt wird die ionische Flüssigkeit ([BMIM][DCA]) in das vorgeheizte Wasser hinzugegeben, abgewogen und miterwärmt. Im Anschluss wird die jeweilige abgewogene Menge Carrageen hinzugegeben, während ein Magnetprüher im Rollrandglas aktiv ist. Die Probe wird innerhalb von Sekunden oder wenige Minuten fest. Trotzdem wurde zum besseren Vergleich die Probe 24 Stunden auf der aktiven/warmen Heizplatte stehen gelassen.

Im Falle des Gelatine-Ionogels wird zunächst ebenso das ungefähr auf 60°C vorgeheizte Wasser mit der vorher abgewogenen Gelatine mit einem Magnetprüher vermischt. Nach mehreren Stunden sind die Gelatine und das Wasser miteinander vermischt und flüssig. Nun wird die ionische Flüssigkeit ([BMIM][DCA]) hinzugegeben. Spätestens nach 15 Minuten ist die Probe homogen vermischt. Die Probe ist zunächst noch flüssig, da sich das Kollagen-Netz erst mit der Zeit ausbildet und die Probe mit der Zeit zunehmend mechanisch fester wird, bis das Netzwerk voll ausgebildet ist. Für die Ionogel-Proben 24 Stunden nachdem die ionische Flüssigkeit hinzugegeben und gerührt wurde, ist die Probe ohne weitere Wartezeit vermessen. Die Vernetzung ist kein sprunghafter Prozess, sondern ein kontinuierlicher, der mit Erwärmung der Gelatine bereits anfängt.

Für das verwendete κ -Carrageen lautet das Molekulargewicht $M=778,7 \text{ kg mol}^{-1}$. Gelatine besteht aus einem Gemisch verschiedener Bruchstücke des Tropokollagens [117]. Folglich besteht Gelatine aus einer Mischung verschiedener Molekulargewichte, wodurch kein konkretes Molekulargewicht angegeben werden kann.

Da keine expliziten Angaben zum Molekulargewicht des Gelbildner Gelatine existieren, wird bei Angaben von Proben mit Gelbildnern, die Mischkonstellation nur in Gewichtsprozent (wt%) angegeben und nicht in Molprozent (mol%). Folglich sind alle Angaben in Molprozent immer nur zwischen der ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA] und H₂O zu verstehen.

Ein Bild des hergestellten Gelatine-Ionogels ist in Abbildung 5.7a, ein Bild für ein Carrageen-Ionogel in Abbildung 5.7b zu sehen.

Im Folgenden werden zwei Ionogele untersucht. Eines mit einem Gelatine-Gelbildner und eins mit einem Carrageen-Gelbildner. Das Gelatine-Ionogel besteht aus folgenden Komponenten [BMIM][DCA]_{25,5} (71,5 wt%), Wasser_{74,5} (18,3 wt%) und Gelatine (10,2 wt%). Das Carrageen-Ionogel besteht aus [BMIM][DCA]_{58,9} (76,1 wt%), Wasser_{41,1} (9,6 wt%) und Carrageen (14,4 wt%).

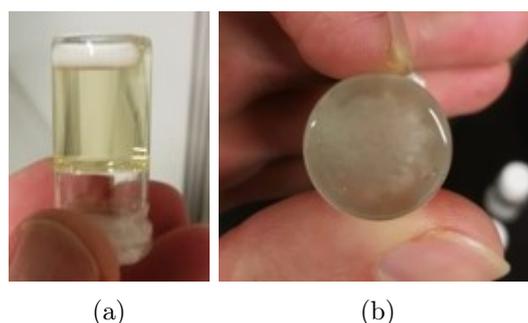


Abb. 5.7: Zwei Ionogele hergestellt aus Wasser, [BMIM][DCA] und unterschiedlichen Gelbildnern. Links (a) ist ein Gelatine-Ionogel zu sehen. Zu beachten ist die gleichmäßige Lichtbrechung ohne Schlieren, welche für eine homogene Probe spricht. Rechts (b) ist ein Carrageen-Ionogel zu sehen. Zu beachten ist die Trübung der rechten Probe, welche für eine heterogene Probe spricht.

5.3.2 Wirkung von Gelbildnern auf Mischungen aus [BMIM][DCA] und Wasser

Ein direkter Vergleich von rheologischen und dielektrischen Daten wird in Abbildung 5.8 gemacht. Hierbei werden die oben genannten Proben mit Gelbildnern (Gelatine und Carrageen), die nominell reine ionische Flüssigkeit [BMIM][DCA] und die Wassermischung dargestellt.

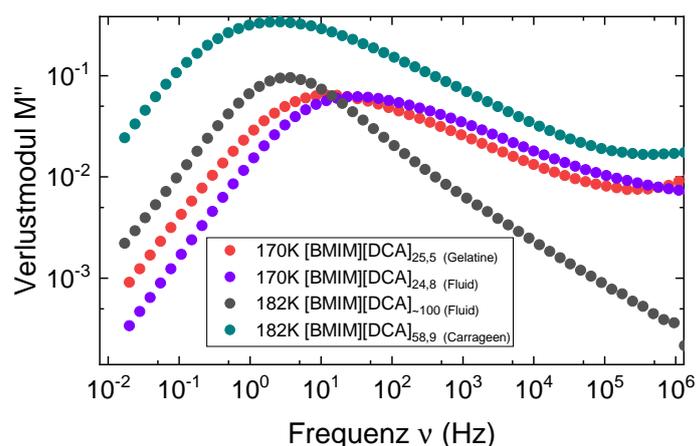


Abb. 5.8: Vergleich der dielektrischen Verlustmoduln M'' für repräsentative Spektren verschiedener [BMIM][DCA]-Systeme. Die Bezeichnung Fluid in der Legende weist daraufhin, dass kein Gelbildner in den betreffenden Proben enthalten sind. Die Angabe 100 % ist als nominell zu verstehen.

Es zeigen sich zwei Verhaltensweisen bei den Gelbildnern. Eine Beschleunigung der Dynamik bei Hinzugabe von Wasser ist erkennbar, wie in Kapitel 5.2 bereits beschrieben. Die Probe mit dem Gelbildner Gelatine hat bei vergleichbarem Wasseranteil einen strukturellen Relaxationsprozess an der gleichen Frequenzposition wie [BMIM][DCA]_{25,8}(H₂O)_{75,2} aus Kapitel 5.2. Eine mögliche Deutung ist folgende. Die Gelatine in der Mischung sorgt lediglich für eine Matrix, welche die Probe verfestigt und hat keinen Einfluss auf die Dynamik (Dies wird im Laufe

des Kapitels mit rheologischen Messdaten geprüft). Das Wasser und die ionische Flüssigkeit bleiben als solches gemischt. Vorstellen kann man sich dies als eine Art Schwamm in Form einer Gelmatrix, worin sich in den freien Positionen die flüssigen Komponenten ansammeln. Daher zeigt die Probe mit Gelbildner im dielektrischen Spektrum genau das gleiche Verhalten wie das Gemisch ohne Gelbildner. Dielektrisch wird somit nicht die Gelmatrix, sondern das Gemisch *in* der Matrix gemessen.

Bei der Probe mit Carrageen zeigt sich jedoch ein komplett anderes Verhalten. Auch wenn der Wasseranteil nicht direkt mit den anderen Proben vergleichbar ist, ist jedoch klar zu erkennen, dass der strukturelle Relaxationsprozess im Frequenzspektrum an derselben Stelle wie von [BMIM][DCA] aufzufinden ist. Da bereits gezeigt wurde, dass die ionische Flüssigkeit [BMIM][DCA] als Gemisch mit Wasser eine Beschleunigung der Dynamik erfährt, jedoch die Probe mit Carrageen, Wasser und [BMIM][DCA] keine Beschleunigung aufweist, ist dies grundlegend verschieden gegenüber dem Verhalten des Gelatine-Ionogels.

Es muss angenommen werden, dass das Wasser nicht mit dem [BMIM][DCA] gemischt vorliegt, denn es ähnelt dem nominellen [BMIM][DCA] in der dielektrischen Antwort. Wenn Wasser alleine als solches auftreten würde, würden die Wasseranteile beim Abkühlen kristallisieren. Da keine Kristallisation beobachtet werden konnte, ist es denkbar, dass das Wasser sich mit dem Carrageen verbunden hat. Weiterhin könnte es sein, dass das Carrageen und das gebundene Wasser keine Kristallisation beim Abkühlen mit den Abkühlraten von $K \text{ min}^{-1}$ der Apparatur erfährt. Weiterhin befindet sich [BMIM][DCA] separat in der Probe und geht keine Mischung ein. Weitere Untersuchungen sind daher notwendig, um eine zufriedenstellende Erklärung der bisherigen Beobachtungen finden zu können.

Allerdings kann mit Sicherheit gesagt werden, dass die beiden Gelbildner (Gelatine und Carrageen) sehr unterschiedlich in einem [BMIM][DCA]- und Wassergemisch agieren. Dabei sollte bedacht werden, dass es noch weitere Gelbildner gibt, welche möglicherweise ebenfalls ähnliche Funktionsweisen zeigen. Neben dem direkt Vergleich zwischen Rheologie- und Dielektrik-Daten von reinem [BMIM][DCA] und den Mischpartnern Wasser, Gelatine und Carrageen, sind auch andere physikalische Aspekte vom Interesse. In dieser Arbeit wird auf die Faktoren Zeit zwischen Herstellung und Messung, elektrischer Spannung, Temperatur und Probenzusammensetzung eingegangen.

5.3.3 Einfluss von physikalischen Faktoren

5.3.3.1 Zeit zwischen Herstellung und Messung

Im nachfolgenden Kapitel wird ein Carrageen-Ionogel betrachtet.

Im Teilkapitel 5.3.1 wurde erwähnt, dass sich ein Netzwerk erst nach der Herstellung mit der Zeit ausbildet. Dies bedeutet, dass sich die Probe zeitlich verändert. Um die Entwicklung der Probe zeitlich zu verfolgen wird im Folgenden eine Probe zu verschiedenen Zeitpunkten mithilfe der dielektrischen Spektroskopie gemessen. Hierbei stellt der Start der ersten Messreihe den Zeitpunkt $t=0\text{s}$ dar. Die Probe ist bereits einen Tag vor der Messung hergestellt worden.

5 Ionische Flüssigkeiten in einer festen Matrix - Ionogele

Die Probe wird zwischen den Messungen mit Parafilm gegenüber der äußeren Luft abgedichtet und in einem Trockenschrank gelagert, um ein Austreten und Eintreten von Wasser zu vermeiden.

Exemplarisch sind für die beiden Temperaturen von 178 K und 202 K die Daten in Abbildung 5.9 in verschiedenen Repräsentationen dargestellt. In den Abbildungen 5.9(a-d) verschie-

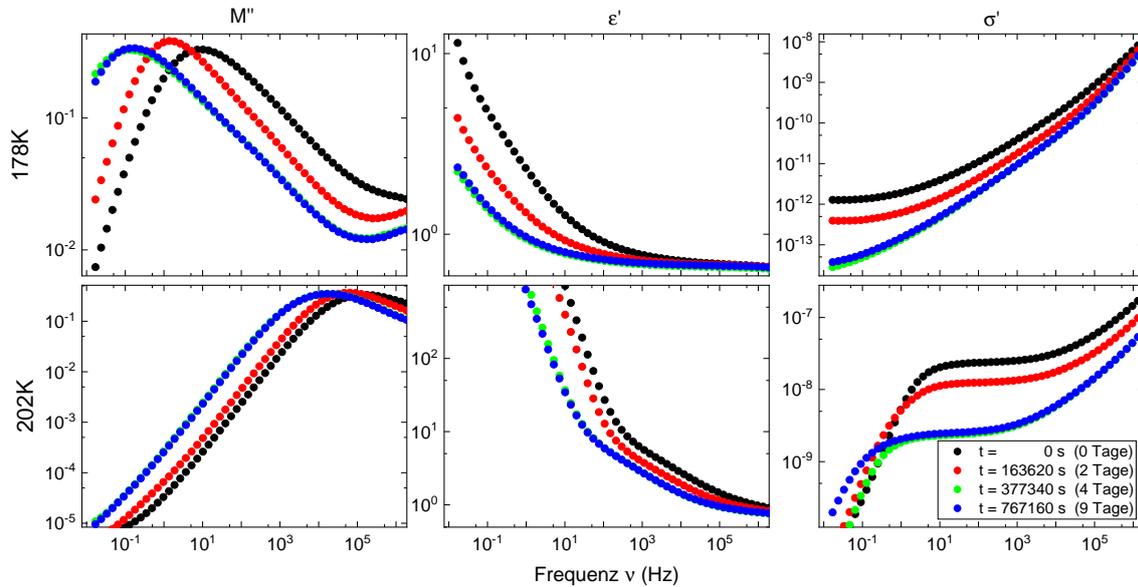


Abb. 5.9: Vier Messungen derselben Carrageen-Ionogel Probe zu verschiedenen Zeitpunkten und für zwei Temperaturen (178 K und 202 K) in den Darstellungen des Imaginärteils des Modulus M'' (a,b), des Realteils der Permittivität ϵ' (c,d) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' (e,f).

ben sich die Kurven von der ersten zur letzten Messung mit der Zeit zu geringeren Frequenzen. Dies stellt ein Verlangsamen der Dynamik der Probe dar. Allerdings geschieht dies nicht gleichmäßig, sondern läuft auf eine maximale Verschiebung im Frequenzbereich zu, da sowohl für $t=3,7 \cdot 10^5$ s (~ 4 Tage) und $t=7,7 \cdot 10^5$ s (~ 7 Tage) gleich verschobene Spektren zu sehen sind. Somit kann gesagt werden, dass bei $t=3,7 \cdot 10^5$ s ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Wie in den Abbildungen 5.9(e & f) ersichtlich, verringert sich zusätzlich das σ' -Plateau im Laufe der Zeit.

Um die Plateaus verschiedener Temperaturen anschaulich besser einordnen zu können, werden die verschiedenen Plateauwerte abgelesen und gegen die Zeit in Abbildung 5.10 aufgetragen. Dabei wird auf die erste Messung der Plateauwerte normiert, um die Entwicklung besser sehen und vergleichen zu können. Als Fehler wurde eine Leseungenauigkeit des Plateaus von 10 % angenommen. Die unnormierten Werte können Tabelle 5.1 entnommen werden. Bei der Normierung wurde der Fehler von 10 % als Fehlerfortpflanzung berücksichtigt und dargestellt.

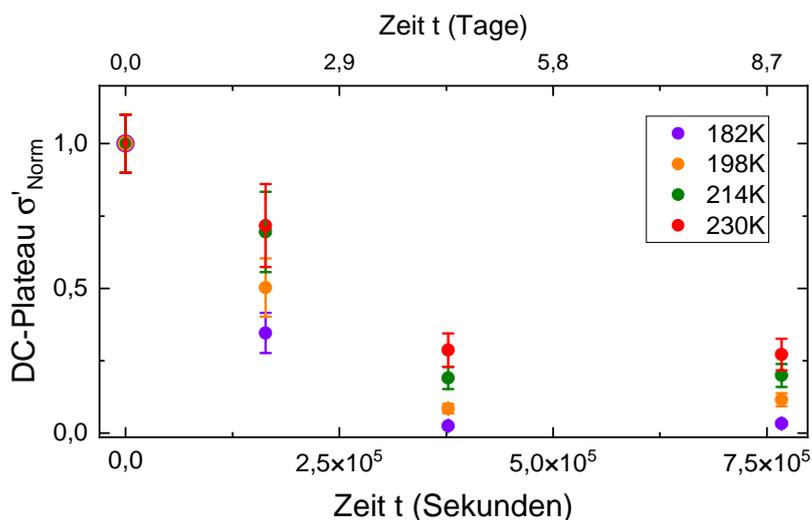


Abb. 5.10: Darstellung der auf den ersten Wert normierten σ' -Plateaus der Messreihen zu verschiedenen Zeitpunkten für die Temperaturen 182 K bis 230 K in 16 K Schritten. Die Punkte zu $t=0$ s sind unterschiedlich groß dargestellt, damit diese trotz der Normierung an dieser Stelle sichtbar sind.

T [K]	$\sigma'(0 \text{ d})[\text{S cm}^{-1}]$	$\sigma'(2 \text{ d})[\text{S cm}^{-1}]$	$\sigma'(4 \text{ d})[\text{S cm}^{-1}]$	$\sigma'(9 \text{ d})[\text{S cm}^{-1}]$
182	$(1,17 \pm 0,12) \cdot 10^{-11}$	$(4,06 \pm 0,41) \cdot 10^{-12}$	$(2,88 \pm 0,29) \cdot 10^{-13}$	$(3,87 \pm 0,39) \cdot 10^{-13}$
198	$(8,09 \pm 0,81) \cdot 10^{-9}$	$(4,06 \pm 0,41) \cdot 10^{-9}$	$(6,82 \pm 0,68) \cdot 10^{-10}$	$(9,31 \pm 0,93) \cdot 10^{-10}$
214	$(4,20 \pm 0,42) \cdot 10^{-7}$	$(2,92 \pm 0,30) \cdot 10^{-7}$	$(8,00 \pm 0,80) \cdot 10^{-8}$	$(8,37 \pm 0,84) \cdot 10^{-8}$
230	$(5,88 \pm 0,59) \cdot 10^{-6}$	$(4,22 \pm 0,42) \cdot 10^{-6}$	$(1,69 \pm 0,17) \cdot 10^{-6}$	$(1,60 \pm 0,16) \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.1: Für die Abbildung 5.10 verwendete Leitfähigkeit σ' und Temperatur T Werte, zu spezifischen Zeiten in d Tagen. Dabei wurde eine Ableseungenauigkeit des DC-Plateaus von 10 % angenommen und mithilfe von Fehlerfortpflanzung bei der Normierung berücksichtigt.

Dabei wird der Trend deutlich, dass das DC-Plateau bis zu der dritten Messzeit abfällt und dann der Verlauf stagniert. Der Bereich wird dann als Gleichgewichtszustand des Systems angesehen. Ein interessanter Aspekt dabei ist, dass bei hohen Temperaturen der Abfall des DC-Plateaus geringer als bei tiefen Temperaturen ausfällt. Das zum letzten Messzeitpunkt leichte Wiederansteigen des Plateaus könnte von einer Ableseungenauigkeit kommen, welche hauptsächlich durch die Elektrodenpolarisation entsteht.

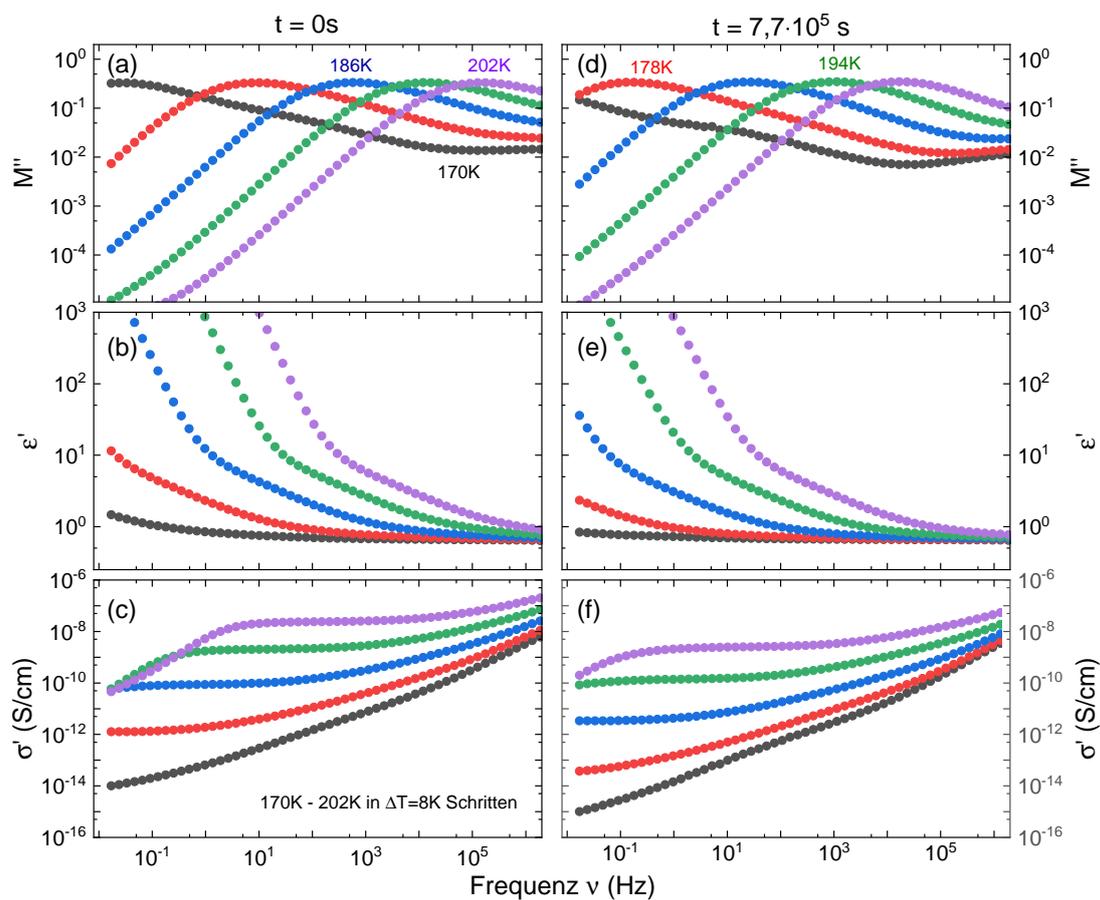


Abb. 5.11: Mehrere Spektren aus der in Abbildung 5.9 gezeigten Messreihe. Die Daten auf der linken Seite beziehen sich auf den Zeitpunkt $t=7,7 \cdot 10^5\text{s}$ und auf der rechten Seite auf den Zeitpunkt $t=0\text{s}$ in den Darstellungen des Imaginärteils des Modulus M'' (a&d), der Realteil der Permittivität ϵ' (b&e) und der Leitfähigkeit σ' (c&f). Die Spektren decken den Temperaturbereich von 170 K bis 202 K in 8 K-Schritten ab.

In Abbildung 5.11 sind für verschiedene Darstellungsformen die Spektren der Messung mit $t=7,7 \cdot 10^5$ s (8.7 Tage) dargestellt wo sich das Gel im Gleichgewichtszustand befindet sowie $t=0$ s als Ausgangslage. Dadurch lässt sich die Kurvenentwicklung nicht nur in der Zeit, sondern auch in der Temperatur betrachten. In Abb. 5.11(a) kann erkannt werden, dass bei 170 K ebenfalls eine deutliche Schulter, vermutlich ein ν -Prozess, zu sehen ist, wie in den Messungen aus Kapitel 5.2 und 5.1 deutlich wurde. In Abb. 5.11(b) sieht man, dass $\Delta\epsilon$ etwas kleiner als 10 ist. Der Wert ist damit vergleichbar groß wie aus der Messung von [BMIM][DCA], siehe Kapitel 5.1. Das berechnete ϵ_∞ ist kleiner als 1, was dafür spricht, dass die Leerkapazität nicht korrekt ausgewählt wurde, dass sich Luft in der Zelle befindet oder dass die Probe nicht vollständig die Zelle ausfüllt. Der wahrscheinlichste Grund ist, dass die Probe vergleichsweise hart ist, die Zelle sich nicht gut schließen ließ und daher die statischen Informationen nicht präzise sind. Im Falle, dass die Zelle komplett gefüllt ist, beeinträchtigt dies die Ermittlung der dynamischen Informationen jedoch nicht.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es einen Unterschied macht, wie viel Zeit nach der Herstellung abgewartet wird, bevor ein Carrageen-Ionogel gemessen wird. Diesen Alterungseffekt, im Sinne der Ausbildung des Gel-Netzwerkes, ist eine Eigenschaft, die in dieser Form bei nominell reinen ionischen Flüssigkeiten nicht existiert. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich im Laufe der Zeit die Leitfähigkeit verringert und der Glasübergang zu höheren Temperaturen verschoben wird. Zusammen mit den bisherigen Beobachtungen dieses Kapitels, bei denen durch Hinzugabe von Wasser die Dynamik beschleunigt wird, spricht die sich verlangsamende Dynamik dafür, dass Wasser, während der Alterung dem System entzogen wird.

5.3.3.2 Anlegen einer elektrischen Spannung

Es stellen sich nun zwei Fragen. Die wichtigere von den beiden Fragen ist: Spielt die Elektrolyse von Wasser bei den bisherigen Messungen eine Rolle? Bei der Elektrolyse von Wasser handelt es sich um einen Prozess, bei dem, aufgrund einer angelegten Spannung, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Wasser zersetzt sich bekanntermaßen schon bei geringen Spannungen U in der Nähe von 1 V (bei Normalbedingung von 298,15 K und 1 bar) [118, Kap. 11]. Es wäre daher sinnvoll, ein Ionogel bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Spannungen anzulegen, wie es bei dielektrischen nichtlinearen Messungen üblich ist. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, im Falle einer dielektrischen nichtlinearen Messung, auch zwei sich überlagernde Moden auflösen zu können, welche durch beispielsweise die Mischung von Wasser und ionischer Flüssigkeit auftreten könnte. Speziell hinsichtlich der Elektrolyse stellt sich die Frage, ob dieses Verhalten ebenso zu beobachten ist.

Für eine nichtlineare Messung ist bei der Durchführung insbesondere die angelegte elektrische Feldstärke E von Relevanz. Die elektrische Feldstärke E in einem Plattenkondensator ist

$$E = \frac{U}{d}. \quad (5.1)$$

Dabei ist d die Distanz zwischen den beiden Elektroden. Bei einem typischen Wert von $U = 1$ V und einer Distanz von $d = 3 \cdot 10^{-3}$ cm, was ungefähr dem tatsächlich verwendeten Abstand beider Elektroden entspricht, resultiert daraus der Wert von $E \approx 0,33$ kV cm $^{-1}$.

Zunächst einmal wird geklärt, ob eine Elektrolyse von Wasser stattfindet, da erst danach das mögliche Auflösen zweier überlagernder Moden gewährleistet werden kann. Schaut man sich den Spannungsabhängigen Realteil der Leitfähigkeit σ' bei zwei Temperaturen an. Abbildung 5.12(a) stellt die Relation für 178 K und Abbildung 5.12(b) für 182 K dar. Bei 178 K

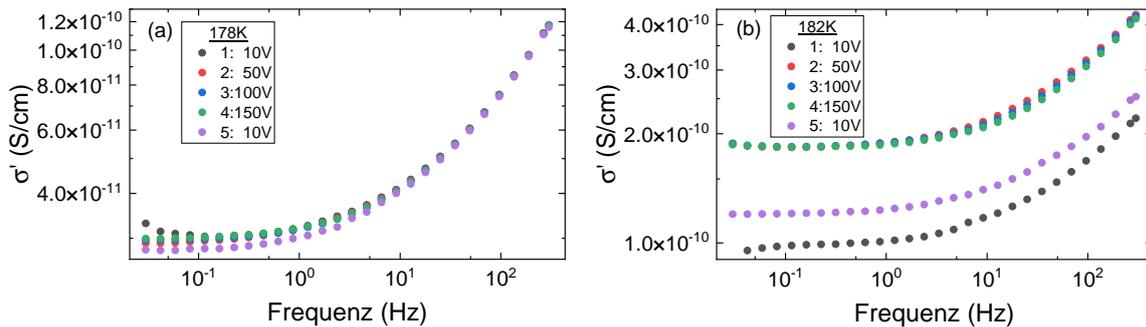


Abb. 5.12: Dielektrische Messung mit hohen Spannungen mit der Carrageen-Ionogel Probe. Hierbei ist der Realteil der Leitfähigkeit σ' dargestellt für die angelegten Spannungen 10 V, 50 V, 100 V, 150 V, 10 V, welche in dargestellter Reihenfolge gemessen wurden. In 5.12(a) ist bei der Temperatur 178 K und in 5.12(b) bei 182 K gemessen worden.

(Abb. 5.12(a)) ist erkennbar, dass bei steigender Spannung der AC-Bereich gleich bleibt, während das DC-Plateau in der Größenordnung von 10^{-12} S/cm um den Wert von $3 \cdot 10^{-11}$ S/cm variiert. Diese Variation kann als vernachlässigbar klein angesehen werden. Einen Kontrast hierzu stellt die 182 K Messung (Abb. 5.12(b)) dar. Nachdem mit 10 V gestartet wurde, springt bei der nächsten Spannung von 50 V sowohl der AC-Bereich als auch das DC-Plateau zu größeren σ' -Werten und kehrt auch bei wiederholtem Anlegen von 10 V nicht zum ursprünglichen Wert zurück. Dies suggeriert, dass das System sich irreversibel verändert haben muss. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass im Wasser Elektrolyse aufgetreten ist. Folglich ist eine dielektrische nichtlineare Spektroskopie mit derartigen Spannungen für eine solche Probe nicht geeignet. Um dennoch eine ausreichende elektrische Feldstärke für eine dielektrische nichtlineare Messung zu erhalten, kann alternativ die Distanz zwischen den Elektroden vermindert werden, wie es die Gleichung 5.1 verdeutlicht. Da in Abbildung 5.12(a) Spannungen von über 10 V angelegt wurden und dennoch ein reversibles Verhalten beobachtet werden kann, ist annehmbar, dass bei geringeren angelegten Spannungen, wie z.B. bei den restlichen Messungen von $U=0,1$ V, die Probe nicht irreversibel verändert wird. Ein weiterer Grund für die Annahme ist, dass Elektrolyse nahe 1 V bei Raumtemperatur stattfindet. Eine Temperaturverringerung erhöht die Spannungsgrenze. Da wir allerdings bei deutlich tieferen Temperaturen gemessen wird, ist angelegte Spannung $U=0,1$ V ebenfalls unbedenklich.

5.3.3.3 Temperaturvariation

Bisher wurde lediglich die Entwicklung eines Carrageen-Ionogels betrachtet. Betrachtete Entwicklungsfaktoren hierbei waren Spannung, Temperatur und auch die Alterungszeit. Um nun einen Einblick darüber zu erhalten, welche mechanischen und elektrischen Eigenschaften ein Gelbildner besitzt, wird Gelatine als Gelbildner verwendet, da dieser in der Literatur [14] als Ionogel auffindbar und auch als homogene Probe herstellbar ist. Zudem wird die die Probe mit Gelatine mit Systemen aus den vorigen Unterkapiteln verglichen, welche keinen Gelbildner enthalten.

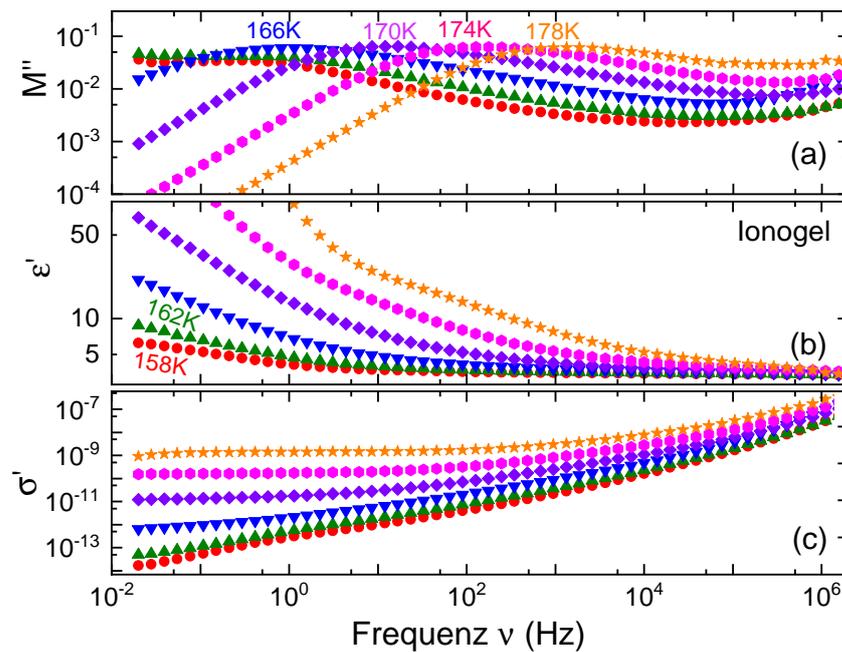


Abb. 5.13: Dielektrische Spektren des Gelatine-Ionogels im durch eine Wartezeit von 9 d vernetzten Gleichgewichtszustand. Das Ionogel besteht aus $([\text{BMIM}][\text{DCA}]_{25.5}(\text{H}_2\text{O}_{74.5}))$ und Gelatine. Die Spektren sind in den Darstellung des Imaginärteils des Modulus M'' (a), des Realteils der Permittivität ϵ' (b) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' im Temperaturbereich von 154 K bis 178 K in 4 K Schritten dargestellt.

In Abbildung 5.13 werden Dielektrikmessungen für ein Gelatine-Ionogel im Gleichgewichtszustand dargestellt. Auch hier ist wieder, wie in Kapitel 5.1 und 5.2 bei $M''(\nu)$, eine große Schulter bei den Temperaturen 154 K, 158 K und 162 K zu sehen. Es kann gesagt werden, dass die Kurvenform derjenige des Carrageen-Ionogels ähnelt, wie in Abbildung 5.9 zu sehen ist. Da allerdings bereits gesehen wurde (Abb. 5.7b), dass das Carrageen-Ionogel nicht homogen ist, sind vorerst bei einer alleinigen Betrachtung der einzelnen Daten, über dielektrische Messungen keine Unterscheidungen zwischen einer Heterogenität bzw. der Probe Homogenität möglich.

Eine Kernfrage ist, ob zwischen Proben mit und ohne Gelbildner mechanisch und dielektrisch im Bereich des Glasübergangs Unterschiede zu sehen sind. Den ersten Schritt macht ein Vergleich zweier dielektrischer Messungen, wie in Abbildung 5.14 gezeigt. Dort sind vier

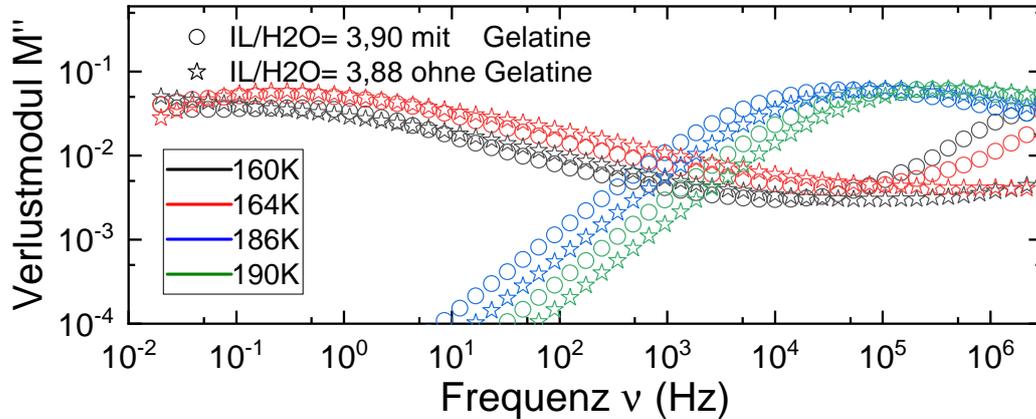


Abb. 5.14: Vergleich für vier Temperaturen (160 K, 164 K, 186 K, 190 K) der Spektren im Imaginärteil des Modulus M'' des Gelatine-Ionogels $([BMIM][DCA])_{25.5}(H_2O)_{74.5}$ aus Abbildung 5.13 und der Wasser-Mischung $([BMIM][DCA])_{24.8}(H_2O)_{75.2}$ aus Abbildung 5.4. Das Kürzel IL steht hier für $[BMIM][DCA]$.

Temperaturen dargestellt, wobei gleiche Farben gleiche Temperaturen bedeuten und gleiche Symbole gleiche Substanzen. Erkennbar ist, dass bei vergleichbaren Konzentrationsverhältnissen zwischen Wasser und $[BMIM][DCA]$ der Verlustmodulus M'' unabhängig davon, ob ein Gelbildner enthalten ist oder nicht, nah beieinanderliegt. Um nun die mechanischen Eigenschaften zu betrachten und um festzustellen, ob die strukturelle Relaxation unabhängig vom dielektrischen Ladungstransport ist, wird das Gelatine-Ionogel mithilfe der Rheologie im Bereich von T_g gemessen und die Messdaten betrachtet. Wie in den Rohdaten in Abbildung 5.15(c) deutlich wird, zeigt sich keine Terminalmode. Neben der fehlenden Terminalmode ist auch keine J_s -Stufe oder ein F'_0 -Plateau zu sehen. Allerdings kann angemerkt werden, dass eine Temperatur-Frequenz-Superposition anwendbar ist, da eine Masterkurve erstellt werden konnte. Ebenso ist zu sehen, dass die in der rheologischen Spektroskopie festgestellte Dynamik langsamer ist, als die in der dielektrischen Spektroskopie. Dies kann daran festgemacht werden, dass die Peakfrequenzen bei gleicher Temperatur höher liegen. Beispielhaft wird es daran verdeutlicht, dass bei 166 K im Modulus M'' in Abbildung 5.13 der Peak ungefähr bei 1 Hz liegt. Jedoch befindet sich in der Rheologie ein Peak bei 1 Hz erst bei 172 K. Das ist vergleichbar mit den Daten der nominell reinen ionischen Flüssigkeit (Siehe Abb. 5.2).

Um nun einen besseren Überblick über alle bisherigen Daten zu erhalten, wird jeweils die abgelesene Peak-Position des dielektrischen Modulus $M''(\nu)$ und des rheologischen Modulus $G''(\nu)$ genommen, die Relaxationszeiten bestimmt und in Abbildung 5.16 dargestellt. Zu den Messdaten aus dieser Arbeit werden noch einige Literaturdaten mit aufgenommen. Eine Übersicht der Probenzusammensetzung und der Quellen ist in Tabelle 5.2 zu finden. Für das

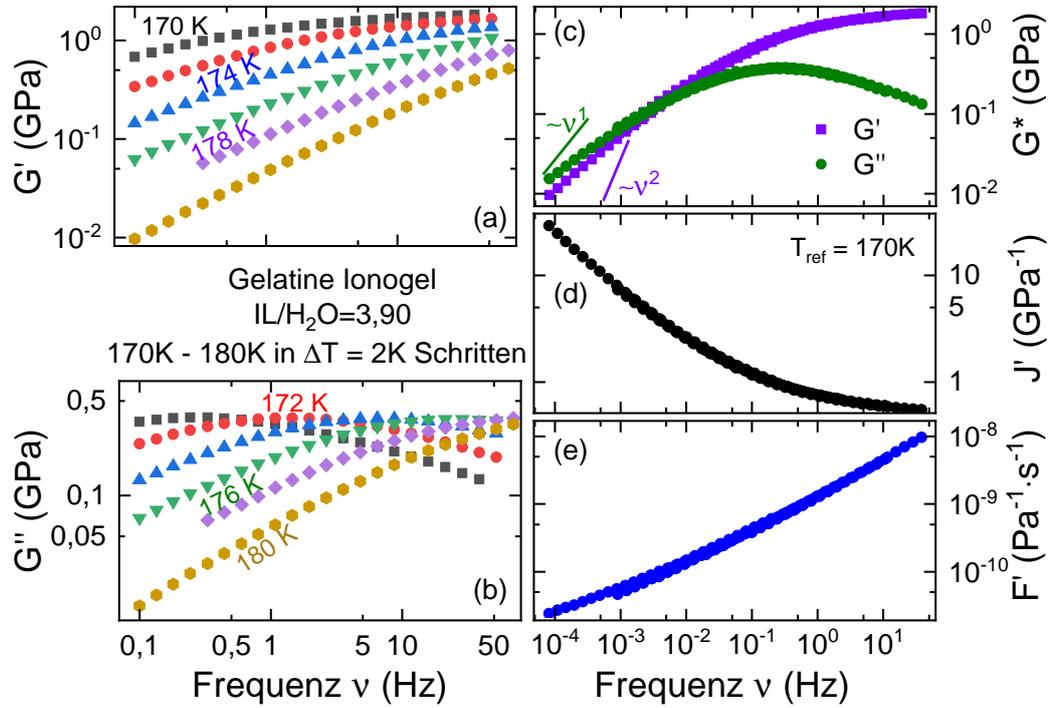


Abb. 5.15: In den Abbildungen (a) und (b) ist die scherrheologische Modulantwort für ein Ionogel dargestellt, bestehend aus $([BMIM][DCA])_{25,5}(H_2O)_{74,5}$ und Gelatine. Die Spektren liegen im Temperaturbereich 170 K bis 180 K und sind in 2K Schritten gemessen.

Rechts die erstellten Masterkurven durch Anwendung von Superposition auf die einzelnen Spektren aus Abbildung (a und b). Die Masterkurven sind in den Darstellungen des Real- und Imaginärteils vom Modulus G' & G'' (c), des Realteils der Komplianz J' (d) des Realteils der Fluidität F' , sowie des Realteils der Viskosität dargestellt. Die Linien (e) stellen die Steigungen 1 und 2 dar, welche für das Erreichen der Terminalmode benötigt werden. Die Terminalmode wurde demnach nicht erreicht.

Umrechnen von Gewichtsprozent in Molarprozent aus den Quellen wurde die Gleichung

$$m_{m\%,1} = \frac{\frac{m_{w\%,1}}{M_1}}{\frac{m_{w\%,1}}{M_1} + \frac{m_{w\%,2}}{M_2}} \quad (5.2)$$

verwendet. Dabei ist $m_{m\%,1}$ die Angabe in Molprozent, $m_{w\%,x}$ die in Gewichtsprozent und M_x ist das dazugehörige Molgewicht.

	Methode	Diel	Diel	Diel	Rheo	Diel	Rheo	Diel
	Quelle	[14](IJ3)	[119](Pabst)	Kapitel 5.3.3.3	Kapitel 5.2	Kapitel 5.2	Kapitel 5.2	Kap. 5.3.3
Gewichts- prozent	Wasser	6,6	17,1	18,3		20,5		9,6
	IL	67,8	73,3	71,5		79,5		76,1
	Gelbildner	25,6 ^α	9,2 ^α	10,3 ^α		0		14,4 ^β
	IL/H ₂ O	10,27	4,43	3,90		3,88		7,93
Molar- prozent	Wasser	47,4	72,0	74,5		75,2		58,9
	IL	52,6	28,0	25,5		24,8		41,1
	IL/H ₂ O	1,11	0,39	0,34		0,33		0,70

Tabelle 5.2: Übersicht der Quellen und Konzentrationsverhältnisse verschiedener Mischungen aus der ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA], Wasser und Gelbildnern. Gelatine(α) und Carrageen (β)

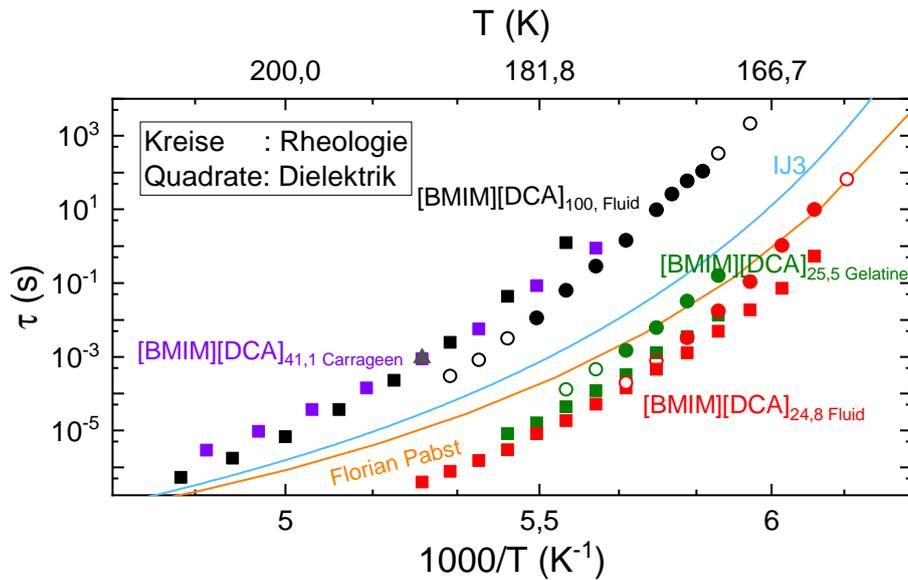


Abb. 5.16: Scherrheologische und dielektrische Relaxationszeiten der nominellen [BMIM][DCA], [BMIM][DCA]-Wassermischung, des Gelatine-Ionogels und des Carrageen-Ionogels. Zudem wurden Literaturdaten aus den Quellen [14] und [119] verwendet. Die Daten aus [119] sind in der Abb. mit „Florian Pabst“ gekennzeichnet. Die Daten aus [14] sind, wie in der Quelle, als IJ3 bezeichnet.

Es ist zu erkennen, dass bei nominell reinem [BMIM][DCA]_{100m%} in den dielektrischen Mes-

sungen eine langsamere Dynamik gegenüber den Messdaten aus der Rheologie auftritt. Weiterhin ist zu erkennen, dass grundsätzlich sowohl in der dielektrischen als auch der scherrheologischen Spektroskopie, die nominell reine $[\text{BMIM}][\text{DCA}]_{100\text{ m}\%}$ Substanz gegenüber den Mischungen eine langsamere Dynamik aufweist. Mit zunehmendem Wasseranteil zeigt sich eine Beschleunigung des Systems. Es ist nicht anzunehmen, dass es sich bei beliebigem Wasseranteil derartig verhält, da reines Wasser kristallisiert. Außerdem ist die Dynamik in der Rheologie langsamer, als in der Dielektrik, während es für $[\text{BMIM}][\text{DCA}]_{100\text{ m}\%}$ umgekehrt ist. Auch zu erkennen ist, dass die Daten des Gelatine-Ionogels und der Mischung aus $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ und Wasser bei ähnlichen Konzentrationen nah beieinander liegen, auch wenn die Spektren eine andere Form besitzen.

Die Literaturdaten von [119](Pabst) liegen auf einer Linie mit den in der vorliegenden Dissertation gemessenen Daten. Dies spricht dafür, dass die Daten für die reine Substanz reproduzierbar sind. Ebenso sollte bedacht werden, dass eine Wasserverunreinigung der ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIM}][\text{DCA}]_{100\text{ m}\%}$ aufgrund der Informationen aus Kapitel 5.1 und 5.2 vermutet werden kann.

Die als IJ3 bezeichneten Daten aus der Quelle [14] haben einen höheren Anteil an $[\text{BMIM}][\text{DCA}]_{52,6\text{ m}\%}$, als das Gelatine-Gel von Quelle [119](Pabst) und dem selbst hergestellten Ionogel. Dementsprechend ergibt es Sinn, dass deren Relaxationszeiten näher an denen des nominell reinen $[\text{BMIM}][\text{DCA}]_{100\text{ m}\%}$ liegen. Dennoch ist es als positiver Indikator zu verstehen, dass eine offensichtliche Relation zwischen dem Wassergehalt und dem Gehalt an $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ existiert. Dieser Indikator lässt es abwegig erscheinen, dass eine Kristallisation stattgefunden hat, zumal die verschiedenen Daten untereinander stimmig sind.

Um zusätzliche Datenpunkte hinzuzunehmen, werden auch die σ' -Plateaus der in Abbildung 5.16 gezeigten Proben zu Abbildung 5.17 hinzugefügt. Wenn von den Daten für Carrageen abgesehen wird, ist zu erkennen, dass mit steigendem Wassergehalt die Leitfähigkeit zunimmt. Ebenso sind für ähnliche Konzentrationsverhältnisse zwischen Wasser und $[\text{BMIM}][\text{DCA}]$ die Zeitkonstanten nahezu deckungsgleich. Die Carrageen-Probe hat eine vergleichsweise geringe Leitfähigkeit σ' . Dies könnte daher kommen, dass die Probe heterogen ist und dies ggf. den Ladungstransport hemmt.

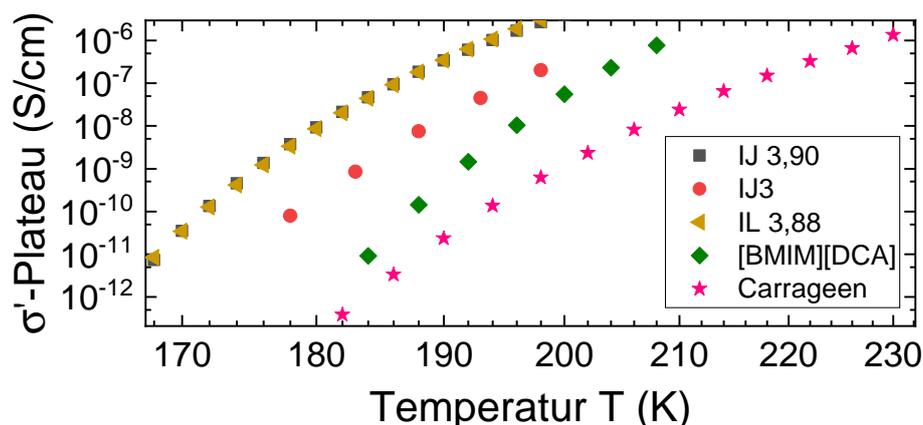


Abb. 5.17: σ' -Plateau Werte für die gezeigten Proben aus Abbildung 5.16. Hierbei wurden für Carrageen die Werte vom zweiten Tag verwendet.

5.4 Fazit

In diesem Kapitel sollte untersucht werden, wie der Ladungstransport eines flüssigen Elektrolyts innerhalb einer Gelmatrix beeinflusst wird. Während der Ladungstransport durch die dielektrische Spektroskopie untersucht wurde, wurden strukturelle Eigenschaften der Gelmatrix mit der rheologischen Spektroskopie betrachtet.

Zuerst wurde die reine ionische Flüssigkeit [BMIM][DCA] sowie eine Probe mit hinzugefügtem Wasser [BMIM][DCA] untersucht. Es zeigte sich in den dielektrischen Daten für die nominell reine Probe drei Prozesse. Während der erste Prozess dem Ladungsprozess zugeordnet werden kann, ist der zweite Prozess präziser in der [BMIM][DCA] Probe mit hinzugefügtem Wasser. Daher wird angenommen, dass es sich dabei um einen Prozess handelt, welcher hervorgerufen wird durch unabsichtlich enthaltenes Wasser. Der dritte Prozess befindet sich nicht vollständig aufgelöst am Rande des Messbereiches und es kann über den Ursprung lediglich spekuliert werden. Weiterhin zeigten sowohl die rheologische als auch die dielektrische Spektroskopie eine beschleunigte strukturelle- und Ladungsdynamik aufgrund der Hinzugabe von Wasser.

Es wurden zwei Ionogele aus der ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA] hergestellt und untersucht. Diese sind einerseits ein homogenes Ionogel bestehend aus Gelatine und Wasser, andererseits ein inhomogenes Ionogel auf Carrageen- und Wasser-Basis. Es zeigte sich, dass sich das Carrageen-Ionogel zeitlich nach der Herstellung in einem Zeitbereich von bis zu ungefähr 4 Tagen entwickelt. Ebenso konnte gezeigt werden, dass die Anwendung der nichtlinearen dielektrischen Spektroskopie mit den gegebenen Mitteln nicht möglich ist, da dann eine irreversible Veränderung der Carrageen-Ionogel Probe stattfindet.

In den rheologischen Spektren zeigte sich für das Gelatine basierte Ionogel nur ein einziger Relaxationsprozess, weshalb eine Frequenz-Temperatur Superposition möglich war.

Der Vergleich der strukturellen- und Ladungsrelaxationszeiten der nominell reinen ionischen Flüssigkeit, der ionischen Flüssigkeit mit hinzugefügtem Wasser, des Carrageen-Ionogel und

des Gelatine-Ionogels zeigte folgende Auffälligkeiten: Die nominell reine ionische Flüssigkeit weist eine langsamere Dynamik auf als die ionische Flüssigkeit mit hinzugefügtem Wasser. Für das Gelatine-Ionogel mit gleichem Wasserverhältnis wie die ionische Flüssigkeit mit hinzugefügtem Wasser sind die Relaxationszeiten nah beieinander. Die geringfügige Abweichung kann mit dem leicht unterschiedlichen Wassergehalt erklärt werden. Das Carrageen-Ionogel zeigte jedoch, trotz des Wassergehaltes, ein Verhalten sehr nahe bei der nominell reinen ionischen Flüssigkeit. Das deutet auf eine unterschiedliche Interaktion zwischen Wasser und den beiden Gelbildnern hin. Neben den eigenen Daten wurden auch Literaturdaten für andere Gelatine-Ionogele hinzugezogen, welche in guter Übereinstimmung zu den gezeigten Messdaten liegen.

6 Zusammenfassung

Diese Arbeit sollte einen Beitrag zum physikalischen Verständnis von Zusammenhängen zwischen mechanischen und elektrischen Eigenschaften verschiedener Elektrolyte leisten. Aus diesem Grunde wurden verschiedene nicht-kristalline Ionen- und Protonenleiter in Betracht gezogen, um die Kombination mit einer großen Bandbreite an mechanischen Eigenschaften abzudecken.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung des möglicher Mechanismen, welche diese große Leitfähigkeit begründen könnte. Diese Arbeit fokussiert dabei auf tiefere Temperaturen nah am Glasübergang auf das dielektrische und mechanische Verhalten. Dabei sollten dielektrische Spektralformen miteinander verglichen werden, indem phänomenologische Modelle angewendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass alle gezeigten Säurehydrate (bis auf Phosphorsäure-Monohydrat) in ihrer dielektrischen Antwort ein generisches Verhalten aufweisen. Dies wurde durch Vergleich mit dem Random-Barrier-Modell gezeigt, welches eine eindeutige Spektralform hat. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die BNN-Gleichung für die untersuchten Säurehydrate anwendbar ist. Bei der Analyse der dielektrischen Antwort kann jedoch nicht unterschieden werden, ob der Mechanismus der Leitfähigkeit unterschiedlich zu einer *typischen* ionischen Flüssigkeit ist. Eine Aufklärung dieses Sachverhaltes ergab sich über mechanische Daten, welche auf den Isotopeneffekt in diesen Materialien fokussierten. Bei diesen Untersuchungen konnte ein herausstechender Wert bei der Scherrheologie in der Größenordnung von 10 GPa für G_∞ beobachtet werden. Dies ist nach unserem Verständnis einer der größten Werte für die Substanzklasse der Wasserstoffbrücken gebundenen Materialien. Es könnte dabei spekuliert und in Zukunft untersucht werden, ob die mechanische und elektrische Entkopplung mit diesem G_∞ -Wert zusammenhängen.

Es standen insbesondere die Isotopologe von Phosphorsäure-Monohydrat und Schwefelsäure-Tetrahydrat im Fokus. Hier sollten Isotopeneffekte und Transportmechanismen untersucht werden, um das Entkopplungsphänomen zwischen mechanischen und dielektrischen Eigenschaften besser zu verstehen. Dabei konnte ein großer Isotopeneffekt zwischen dem deuterierten Phosphorsäure-Monohydraten gegenüber den ^{18}O -markierten und protonierten Phosphorsäure-Monohydraten demonstriert werden. Dieser zeigte sich einerseits direkt in den rheologischen Messdaten, da abhängig von den enthaltenen Isotopen ein zweiter Prozess auftrat. Andererseits zeigte sich der Isotopeneffekt auch bei dem Vergleich der rheologischen und dielektrischen Relaxationszeiten. Der zweite Prozess in der rheologischen Spektroskopie konnte mithilfe der betrachteten Relaxationszeiten als Ladungstransport identifiziert werden. Dies stellt nach unserem Wissen die erste mechanisch beobachtete Signatur einer entkoppelten Ladungsrelaxation in einem viskosen Elektrolyte dar. Mit der rheologischen und der dielektrischen Spektroskopie konnte außerdem bestätigt werden, dass bei Phosphorsäure-Monohydrat

ein Protonentransport- und bei Schwefelsäure-Tetrahydrat ein Vehikularmechanismus vorliegt.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war zu untersuchen, wie die Anwesenheit von permanenten Dipolen den Transport von freien Ladungen in einem Binärsystem beeinflusst. Hierfür wurden dipolare und ionische Flüssigkeiten in einer Konzentrationsreihe untersucht. In erster Linie wurde dies über rheologische Spektren getan. Es sollte dadurch geprüft werden, ob anhand der viskoelastischen Antwort zwischen einer Coloumbschen und einer Van-der-Waals Energielandschaft in diesen Materialien unterschieden werden kann. Dabei ergab sich, dass die Mischungen aus der stark dipolaren Flüssigkeit Propylencarbonat und der ionischen Flüssigkeit 1-Butylpyridinium Tetrafluorborat sich in den rheologischen Spektren wie eine einfache nicht polymerisierte Flüssigkeit verhält. Eine Frequenz-Temperatur Superposition war möglich. Mischungen zeigten für verschiedene Konzentrationen eine identische Spektralform, auch wenn die Amplituden sich unterschieden. Die rheologischen Relaxationszeiten ergaben eine Anordnung nach der Konzentration der Proben. Außerdem konnte eine Anwendbarkeit des Shoving-Modells gezeigt werden. Die Radien aus diesem Modell zeigten realistische und vergleichbare Werte zu Überlegungen, die aus der Masse und Dichte der einzelnen Komponenten abgeleitet wurden. Allerdings fielen für Proben hoher Elektrolyt-Konzentration die zu hohen Temperaturen extrapolierten Relaxationszeiten τ_0 auf, welche unrealistisch klein waren. Dies könnte ein mögliches Kriterium dafür sein, um zwischen einer dipolaren und einer ionischen Flüssigkeit zu unterscheiden. Mithilfe von Vergleichsdaten aus der dielektrischen Spektroskopie konnten hydrodynamische Radien bestimmt werden. Dabei ergaben sich eine auffällige Anordnung und unrealistische Werte, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht vollends geklärt werden konnten.

Ein weitere Ziel war die Präparation und Untersuchung von festen, bei Raumtemperatur nicht fließenden Elektrolyten mit Leitfähigkeiten die vergleichbar mit denen von ionischen Flüssigkeiten sind. Dafür wurden rheologische und dielektrische Messdaten der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-dicyanamid ([BMIM][DCA]) und einer wässrigen Mischung dieser Komponenten, sowie zweier Ionogele auf Carrageen- und Gelatine-Basis vorgestellt. Bereits ohne die Gelbildner zeigten sich für [BMIM][DCA] und die wässrige Mischung mehrere Prozesse. Diese konnten einerseits der strukturellen Relaxation und andererseits einer vermutlich durch den enthaltenen Wasseranteil hervorgerufenen Relaxation zugeordnet werden. Für das Carrageen-Ionogel konnte anhand der dielektrischen Messdaten eine mit der Zeit auftretenden irreversible Veränderung der Probe nachgewiesen werden. Das Gelatine-Ionogel wies eine strukturelle und Ladungsdynamik wie eine Mischung aus [BMIM][DCA] und Wasser auf, wohingegen die Ladungsdynamik des Carragen-Ionogels vergleichbar zu der der reinen ionischen Flüssigkeit [BMIM][DCA] ist.

Anhand der Ionogele konnten mechanisch steife und gleichzeitig hochleitfähige Proben hergestellt und untersucht werden. Trotz der Inhomogenität des Carrageen-Gels konnte ein in der Literatur bis dato nicht erwähntes Ionogel präpariert werden. Die Messdaten für das Gelatine-Ionogel ergänzen verschiedene Literaturdaten. In [120] konnte kürzlich ein Ionogel hergestellt werden, welches ein Hybrid aus den Gelbildnern Carrageen und Gelatine darstellt. Möglicherweise kann in Zukunft durch eine andere ionische Flüssigkeit als [BMIM][DCA] ein homogenes

6 Zusammenfassung

Carrageen-Ionogel hergestellt werden.

Insgesamt betrachtet konnten verschiedene mechanische und elektrische Eigenschaften von unterschiedlichen Elektrolyten behandelt werden. Dabei beschränkte sich dies nicht nur auf reine, bei Raumtemperatur flüssige und Einkomponenten Elektrolyte. Vielmehr wurden auch verschiedene Mischungen mit variierenden mechanischen mechanische Steifigkeiten erforscht und so unser Verständnis einer wichtigen Substanzklasse erweitert.

7 Anhang

7.1 Zu Kapitel 3:

7.1.1 Anmerkungen zur Probenpräparation:

Die ersten dielektrischen Probenzellen bestanden aus einem weniger korrosionsbeständigen Metall als Invarstahl. Die Probenzellen wurde in weniger als 5 Minuten nach Einbringen der Säurehydrate im dielektrischen Spektrometer fertig eingebaut und der Kryostat mit der Probenzelle an dem vermuteten Temperaturbereich vom Glasübergang abgekühlt. Nach einer Messung wurden die Zellen noch gekühlt aus dem Kryostat ausgebaut und die Zelle direkt geöffnet. Hiernach wurde die Zelle gründlich mehrfach mit Aceton, Propanol und Wasser gereinigt. Wobei der letzte Reinigungsschritt stets mit Aceton war. Die gekühlte Invarstahl-Probenzelle war nach der Reinigung unbeschädigt. Die nicht-Invarstahl Zellen aus einem üblichen Stahl sahen nach Ausbau zunächst in Ordnung aus, aber sie wiesen nach einiger Zeit oberflächliche Korrosionsschäden auf. Die innere Probenzellenoberfläche mussten aufwendig durch polieren von unserem Präparationslabor abgetragen werden. Die abgetragene Menge war abhängig von der tiefe des Schadens. Dieses Abtragen verändert auch die Leerkapazität der Probenzelle. Da allerdings vor jeder Messung die Leerkapazität bestimmt wurde, ist dies Berücksichtigt worden. Dies kann bei gewünschter Vergrößerung der Leerkapazität bewusst genutzt werden.

Ähnliche Probleme gab es in der Rheologie. Da sich insbesondere die Schwefelsäure leicht durch Vaporisieren des Stickstoffs de-positioniert, wurde ein Windschirm verwendet. Eine technische Zeichnung befindet sich im Anhang und wurde als Schutzmanschette bezeichnet. Technische Details sind der Zeichnung zu entnehmen. Der vorhandene Windschirm bestand aus Messing. Die untere Messplatte im Rheometer bestand aus 1.4044 Stahl. Die Säurehydrate sind Elektrolyte und bei gleichzeitigen Kontakt zwischen dem Windschirm und der Messplatte entstand ungewollt ein galvanisches Element. Dies führte zu einem Schaden der Oberflächen, der ebenfalls mühsam wieder abgeschliffen werden musste. Die Lösung des Problems war die Verwendung von Invarstahl als Windschirm, welcher zusammen mit den Messgeometrien (Durchmesser: 4 mm obere Platte und 50 mm für die untere Platte) aus 1.4044 Stahl, keinen Schaden aufwies.

7.2 Zu Kapitel 4:

7.2.1 Anmerkung zu der Probenpräparation:

Es besteht die Möglichkeit, dass trotz der Mühe zur Entfernung von Wasseranteilen in der ionischen Flüssigkeit immer noch Wasserreste enthalten sind oder durch das kurze öffnen bei der Probenpräparation erneut Wasser eindringt. Dies könnte vermieden werden, indem eine Flasche gesichert reine ionische Flüssigkeit, ausschließlich unter Inertgas geöffnet wird. Ein ähnliches Problem hat auch PC. Bei einem ungewollten zusätzlichen Wasseranteil in der Probe ist zu erwarten, dass die ermittelten Relaxationszeiten kleiner werden. Diese Beobachtung kann sowohl in den Messdaten von Kapitel 3 als auch in den Messdaten aus Kapitel 5 gemacht werden.

7.2.2 Ergänzende Messdaten:

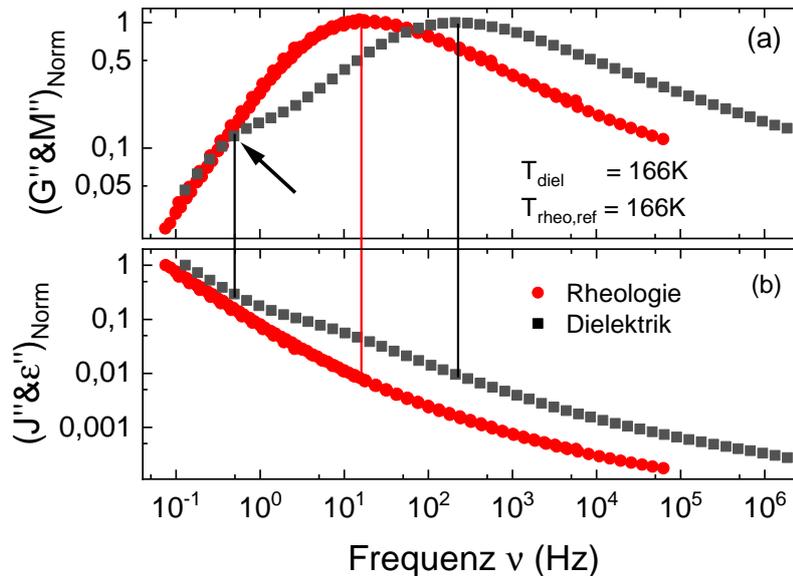


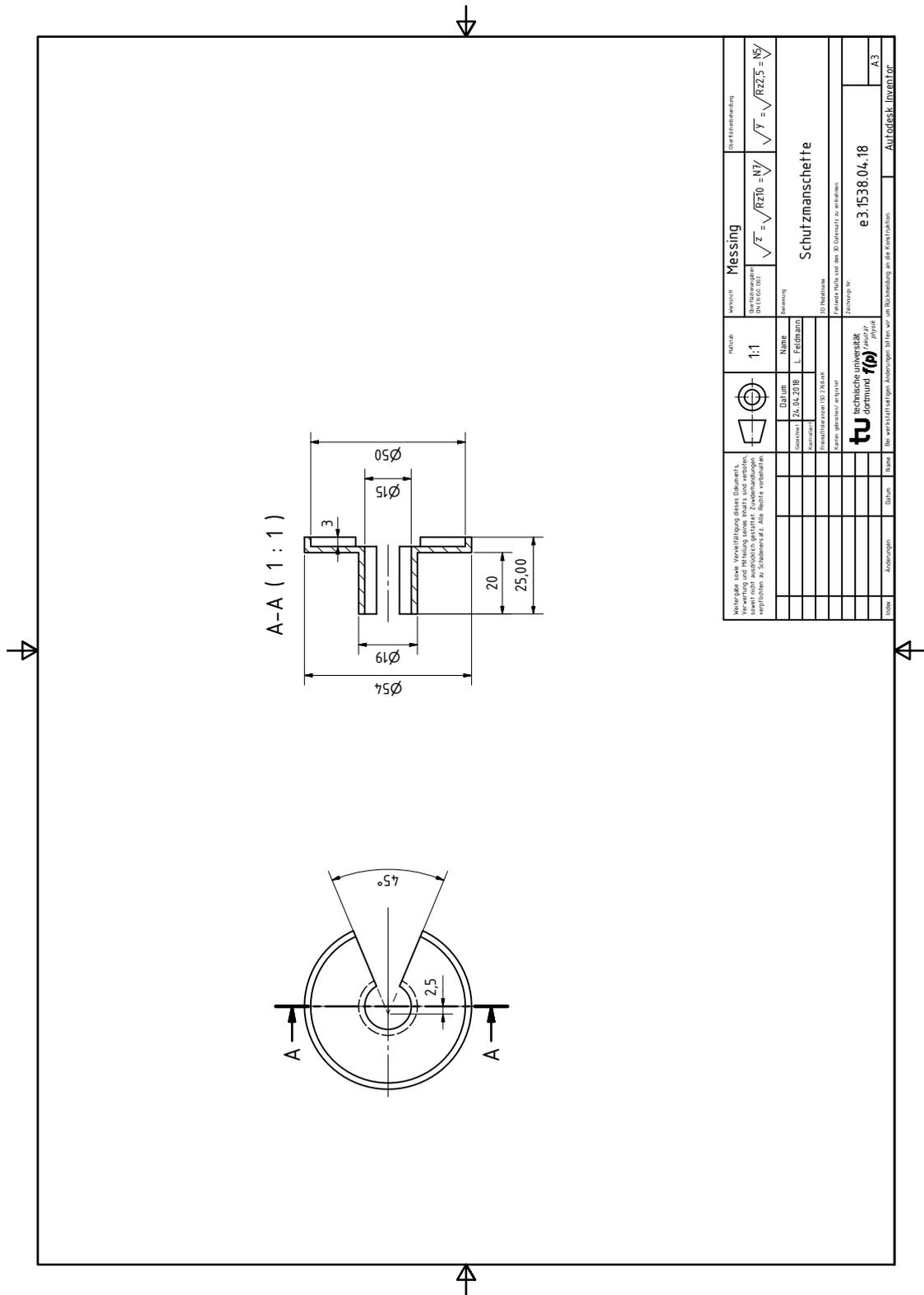
Abb. 7.1: Vergleich der normierten rheologischen und dielektrischen Antwort im Imaginärteil $G''(\nu)$ und $M''(\nu)$ (Abbildung a), sowie der Imaginärteile $J''(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ (Abbildung b) für die PC95 Probe bei 166 K. Bei den rheologischen Messdaten handelt es sich um eine Masterkurve für die Temperatur 166 K, während bei den dielektrischen Messdaten um ein einzelnes Spektrum handelt. Diese Abbildung verdeutlicht eine komplexe Antwort in den dielektrischen Messdaten, während sich in der Rheologie eine einfache Flüssigkeit abzeichnet. Die senkrechten Linien betonen markante Punkte, wie die charakteristischen Frequenzen in der Rheologie und Dielektrik, und auch den Endpunkt der niederfrequenten Flanke. Der Pfeil markiert die Stelle wo der zweite Prozess angenommen wird.

7.3 zu Kapitel 5:

7.3.1 Anmerkungen zur Probenpräparation:

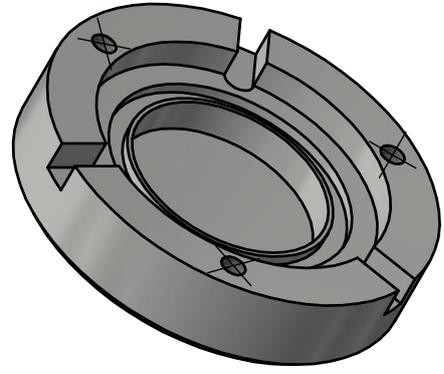
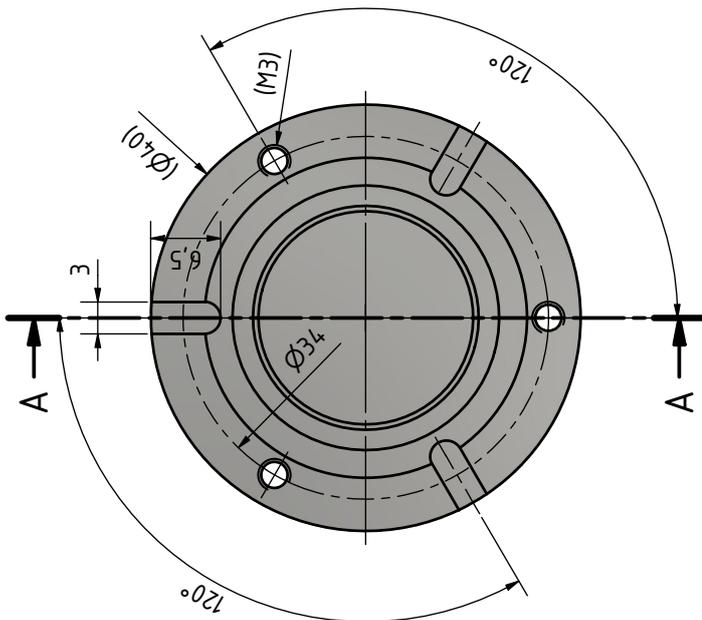
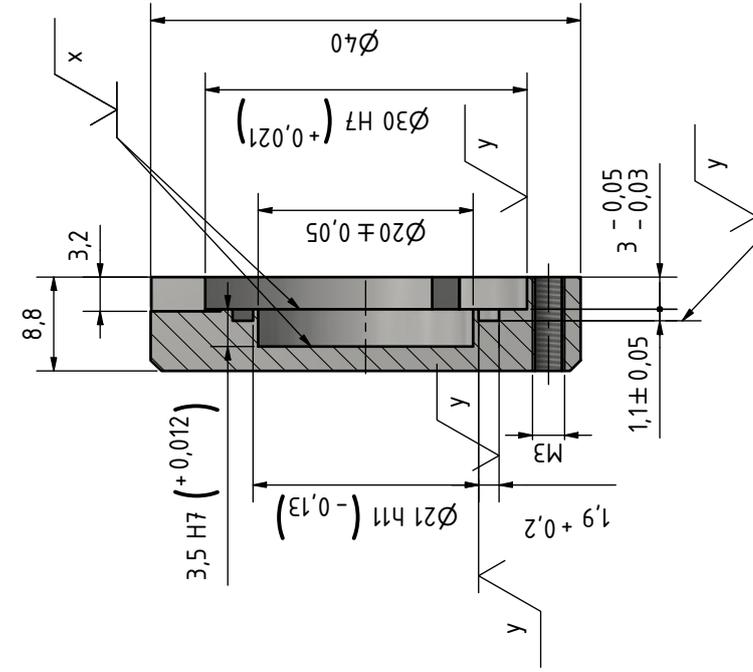
Aufgrund der Haftung des Ionogels in der dielektrischen Probenzelle (zwischen Saphirscheibe und Metall) wurde eine Probenzelle mit seitlichen Schlitzten angefertigt. Diese Schlitzte haben den Vorteil, dass bei Bedarf die Saphirscheibe aufgehebelt werden kann.

7.4 Herstellerangaben und Technische Zeichnungen:



Weitere technische Zeichnungen dieses Bauelements, die zur Ausführung erforderlich sind, sind im Anhang zu den Zeichnungen zu finden. Weitere Zeichnungen sind im Anhang zu den Zeichnungen zu finden. Weitere Zeichnungen sind im Anhang zu den Zeichnungen zu finden.	Maßstab 1:1	Material Messing	Oberflächenbeschaffenheit $\sqrt{z} = \sqrt{Rz(0) = N\sqrt{}} \quad \sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5 = N\sqrt{}}$	Blattnummer 1	Blattanzahl 1	Zeichnungsart Schutzmanschette	Zeichnungsnummer e3.1538.04.18	Zeichnungsdatum 18.04.2018	Zeichnungsautor AutodesK_inventor
Zeichnungsart Schutzmanschette	Zeichnungsnummer e3.1538.04.18	Zeichnungsdatum 18.04.2018	Zeichnungsautor AutodesK_inventor	Zeichnungsname Schutzmanschette	Zeichnungsnummer e3.1538.04.18	Zeichnungsdatum 18.04.2018	Zeichnungsautor AutodesK_inventor	Zeichnungsname Schutzmanschette	Zeichnungsnummer e3.1538.04.18

A-A (2 : 1)



Nicht bemaßte Fase = 1x45°

1.1 \sqrt{z} (\sqrt{y} , \sqrt{x})

Weitergabe sowie Vervielfältigung dieses Dokuments, Verwertung und Mitteilung seines Inhalts sind verboten, soweit nicht ausdrücklich gestattet. Zuwiderhandlungen verpflichten zu Schadenersatz. Alle Rechte vorbehalten.				Werkstoff Invar-Stahl Oberflächenrauhheit DIN EN ISO 3274		Oberflächenbehandlung $\sqrt{y} = \sqrt{Rz2,5} = N\sqrt{}$	
Maßstab 2:1 Name L. Lange Datum 17.02.2021 Gezeichnet Kontrolliert Freigebliebenen ISO 2768-mk Kanten überreichen/ angetragen		Berechnung 3D Modelname Fehlende Maße sind dem 3D Datensatz zu entnehmen. Zeichnung Nr.		$\sqrt{z} = \sqrt{Rz10} = N\sqrt{}$ Probenzelle mit Schlitz Probenzelle mit Schlitz IPT		$\sqrt{x} = \sqrt{Rz0,5} = N\sqrt{}$	
Index Änderungen Datum Name		tu technische universität dortmund $r(p)$ physik		e3b.1630.02.21		1.1 A3	
Bei verkehrsrechtlichen Änderungen bitten wir um Rückmeldung an die Konstruktion.		Autodesks Inventor		3		1	

Measuring System Data Sheet

Messsystem-Datenblatt



Anton Paar

PP04

97973

Geometry Data	Geometrie-Daten	Unit
Serialnumber	Seriennummer	41126
Plate-Diameter, external, D	Plattendurchmesser, außen, D	3,969 mm

Parallel & Plate measuring system	Platte-Platte Messsystem
-----------------------------------	--------------------------

This calculation refers to the plate radius R_{max} according to DIN53018	Diese Berechnung bezieht sich auf den Außenradius R_{max} nach DIN53018	$1\text{rad} = \frac{360^\circ}{2\pi}$ $\omega = 2\pi \cdot n$
---	---	--

$\dot{\gamma}_{max} = \frac{\omega \cdot R}{H}$	$\tau_{max} = \frac{2 \cdot M}{\pi \cdot R^3}$	$\gamma_{max} = \frac{R \cdot \varphi}{H}$
---	--	--

Calculation based on the mean shear rate and shear stress	Berechnungen basierend auf der gemittelten Scherrate und Schubspannung	
---	--	--

$\dot{\gamma}_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{\omega \cdot R}{H}$	$\tau_m = \frac{4}{3} \cdot \frac{M}{\pi \cdot R^3}$	$\gamma_m = \frac{2}{3} \cdot \frac{R \cdot \varphi}{H}$
---	--	--

Variable	Variable	SI-Unit
τ ...shear stress	τ ...Schubspannung	Pa
M...torque	M...Moment	Nm
γ ...strain	γ ...Deformation	1
φ ...deflection angle	φ ...Auslenkwinkel	rad
$\dot{\gamma}$..shear rate	$\dot{\gamma}$..Scherrate	s ⁻¹
n...speed	n...Geschwindigkeit	s ⁻¹
H...gap	H...Spalt	m
R...plate radius	R...Plattenradius	m
ω ...angular velocity	ω ...Winkelgeschwindigkeit	rad/s

Dimensions	Abmessungen	Unit
Plate, Radius	Platte, Radius	1,985 mm
Gap, Standard	Spalt, Standard	2,000 mm

Geometry Data	Geometriedaten	Unit
Appr. Sample Volume, at 1mm gap	Probenmenge, circa, bei 1mm Spalt	0,01 ml
Active Length	Aktive Länge	100,0 mm
Positioning Length	Positionierungslänge	100,0 mm

Conversion Factors, max	Umrechnungsfaktoren, max	Unit
Conversion Factor $C_{SS,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,max}^{(1)}$	81456,7003 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,max}^{(1)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,max}^{(1)}$	0,2078 s ⁻¹ / min ⁻¹

(1) calculated according to DIN53018

(1) berechnet nach DIN53018

(1) method used for Toolmaster

(1) Methode verwendet für den Toolmaster

Mean Conversion Factors	Gemittelte Umrechnungsfaktoren	Unit
Conversion Factor $C_{SS,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SS,m}^{(2)}$	54304,4668 Pa / mNm
Conversion Factor $C_{SR,m}^{(2)}$	Umrechnungsfaktor $C_{SR,m}^{(2)}$	0,1385 s ⁻¹ / min ⁻¹

(2) calculated mean factors

(2) berechnete, gemittelte Faktoren

(2) alternative method more comparable to

(2) alternative Methode: eher ergleichbar mit Kegel-Platte

cone & plate measuring results in rotational mode

Ergebnissen bei Messungen im Rotationsmodus

Measuring System Data Sheet

Messsystem-Datenblatt

PP04

97973



Anton Paar

...Additional Data	...Zusätzliche Daten	Unit
Conversion Factor C_{SD}	Umrechnungsfaktor C_{SD}	0,099 % / mrad
Conversion Factor C_{SD} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SD} [SI-Einheit]	0,99 1 / rad
Conversion Factor C_{SS} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SS} [SI-Einheit]	81456700,26 Pa / Nm
Conversion Factor C_{SR} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SR} [SI-Einheit]	12,47 s ⁻¹ / s ⁻¹
-> calculated values according to (1)		
-> berechnete Werte nach (1)		
Conversion Factor C_{SS} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SS} [SI-Einheit]	54304466,84 Pa / Nm
Conversion Factor C_{SR} [SI-Unit]	Umrechnungsfaktor C_{SR} [SI-Einheit]	8,31 s ⁻¹ / s ⁻¹
-> calculated values according to (2)		
-> berechnete Werte nach (2)		

Calculation / Conversion Factors	Berechnung / Umrechnungsfaktoren
C_{SS}	$\tau = C_{SS} \cdot M$
C_{SD}	$\gamma = C_{SD} \cdot \phi$
C_{SR}	$\dot{\gamma} = C_{SR} \cdot \dot{n}$

Remark	Bemerkung
asphalt and bitumen	Asphalt und Bitumen

Compliance	Nachgiebigkeit
<i>Compliance</i> <small>Measuring System</small>	<i>Nachgiebigkeit</i> <small>Messsystem</small>
G' maximum (ideal conditions)	G' maximum (ideale Bedingungen)
G' maximum (safe range, low relative error)	G' maximum (sicherer Bereich, kleiner Messfehler)
The measuring system should not be used above the given limitations for G' . For measuring higher G' values -> use a smaller plate	Das Messsystem sollte nicht über den angegebenen Begrenzungen für G' verwendet werden. Zur Messung höherer G' -Werte -> verwenden Sie eine kleinere Platte

ISO 6721-10	ISO 6721-10
<u>International Standards:</u>	<u>Internationale Standards:</u>
The PP geometry complies with the international standard ISO6721-10 if used in combination with a MCR series rheometer MCR10x,30x,50x and an actively heated oven, e.g.	Die PP Geometrie in Kombination mit einem MCR Serien Rheometer MCR10x,30x,50x und einer aktiven Heizung, z.B.
- CTDxxx	- CTDxxx
- P-ETDxxx+H-ETDxxx	- P-ETDxxx+H-ETDxxx
- P-PTDxxx+H-PTDxxx	- P-PTDxxx+H-PTDxxx
	ist kompatibel mit dem internationalen Standard ISO6721-10 .

© Anton Paar GmbH - Änderungen vorbehalten / subject to alteration

D-73760 Ostfildern, Helmut-Hirth-Str. 6

Tel: +49 (0)711 720 91-0, E-mail: info.de@anton-paar.com

Literaturverzeichnis

- [1] A. Hayashi, A. Sakuda, und M. Tatsumisago, *Development of Sulfide Solid Electrolytes and Interface Formation Processes for Bulk-Type All-Solid-State Li and Na Batteries*, *Front. Energy Res.* **4** (2016).
- [2] L. Wang, J. Li, G. Lu, W. Li, Q. Tao, C. Shi, H. Jin, G. Chen, und S. Wang, *Fundamentals of Electrolytes for Solid-State Batteries: Challenges and Perspectives*, *Front. Mater.* **7**, 1 (2020).
- [3] V. Bocharova und A. P. Sokolov, *Perspectives for Polymer Electrolytes: A View from Fundamentals of Ionic Conductivity*, *Macromolecules* **53**, 4141 (2020).
- [4] L. Hench, D. Day, W. Höland, und V. Rheinberger, *Glass and Medicine*, *Int. J. Appl. Glass Sci.* **1**, 104 (2010).
- [5] M. D. Ediger und P. Harrowell, *Perspective: Supercooled liquids and glasses*, *J. Chem. Phys.* **137**, 080901 (2012).
- [6] B. V. Salas, M. S. Wiener, und J. R. S. Martinez, *Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions*, IntechOpen, Rijeka, Kap. 4 (2017).
- [7] United States Environmental Protection Agency, *AP-42: Compilation of Air Emissions Factors*, <https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors>, Letzter Zugriff: 04.10.2022.
- [8] M. Frey, H. Didzoleit, C. Gainaru, und R. Böhmer, *Dynamics in Glass Forming Sulfuric and Nitric Acid Hydrates*, *J. Phys. Chem. B* **117**, 12164 (2013).
- [9] Y. Wang, N. A. Lane, C.-N. Sun, F. Fan, T. A. Zawodzinski, und A. P. Sokolov, *Ionic Conductivity and Glass Transition of Phosphoric Acids*, *J. Phys. Chem. B* **117**, 8003 (2013).
- [10] P. Hu, J. Chai, Y. Duan, Z. Liu, G. Cui, und L. Chen, *Progress in nitrile-based polymer electrolytes for high performance lithium batteries*, *J. Mater. Chem. A* **4**, 10070 (2016).
- [11] E. Cooper und C. Angell, *Ambient temperature plastic crystal fast ion conductors (PLIC-FICS)*, *Solid State Ion.* **18-19**, 570 (1986).
- [12] M. Jansen, *Volume Effect or Paddle-Wheel Mechanism—Fast Alkali-Metal Ionic Conduction in Solids with Rotationally Disordered Complex Anions*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **30**, 1547 (1991).

- [13] R. H. DeBlock, Q. Wei, D. S. Ashby, D. M. Butts, G. J. Whang, C. S. Choi, und B. S. Dunn, *Siloxane-Modified, Silica-Based Ionogel as a Pseudosolid Electrolyte for Sodium-Ion Batteries*, ACS Appl. Energy Mater. **4**, 154 (2021).
- [14] T. Carvalho, V. Augusto, A. R. Brás, N. M. T. Lourenço, C. A. M. Afonso, S. Barreiros, N. T. Correia, P. Vidinha, E. J. Cabrita, C. J. Dias, M. Dionísio, und B. Roling, *Understanding the Ion Jelly Conductivity Mechanism*, J. Phys. Chem. B. **116**, 2664 (2012).
- [15] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 6*, 7. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg (2013).
- [16] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 4*, 8. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg (2012).
- [17] M. D. Ediger, C. A. Angell, und S. R. Nagel, *Supercooled Liquids and Glasses*, J. Phys. Chem. **100**, 13200 (1996).
- [18] K. Niss und B. Jakobsen, *Dielectric and Shear Mechanical Relaxation in Glass Forming Liquids - A thorough analysis and experimental test of the DiMarzio-Bishop model*, Roskilde Universitetscenter (2003).
- [19] A. Cavagna, *Supercooled liquids for pedestrians*, Phys. Rep. **476**, 51–124 (2009).
- [20] J. C. Dyre, N. B. Olsen, und T. Christensen, *Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glass-forming molecular liquids*, Phys. Rev. B **53**, 2171 (1996).
- [21] J. C. Dyre, *Colloquium: The glass transition and elastic models of glass-forming liquids*, Rev. Mod. Phys. **78**, 953 (2006).
- [22] C. Gainaru, T. Hecksher, N. B. Olsen, R. Böhmer, und J. C. Dyre, *Shear and dielectric responses of propylene carbonate, tripropylene glycol, and a mixture of two secondary amides*, J. Chem. Phys. **137**, 064508 (2012).
- [23] S. Lee, H.-Y. Lee, I.-F. Lee, und C.-Y. Tseng, *Ink diffusion in water*, Eur. J. Phys. **25**, 331 (2004).
- [24] C. H. Ziener, T. Kampf, und F. T. Kurz, *Diffusion propagators for hindered diffusion in open geometries*, Concepts Magn. Reson. A **44**, 150 (2015).
- [25] C. Gerthsen und D. Meschede, *Gerthsen Physik*, 24. Aufl., Springer, Berlin, Heidelberg (2010).
- [26] B. G. de Groot, *A simple model for Brownian motion leading to the Langevin equation*, Am. J. Phys. **67**, 1248 (1999).
- [27] E. E. Keaveny, *Fluctuating force-coupling method for simulations of colloidal suspensions*, J. Comput. Phys. **269**, 61 (2014).
- [28] M. Śmiechowski, *Molecular hydrogen solvated in water – A computational study*, J. Chem. Phys. **143**, 244505 (2015).

- [29] H. C. Berg, *Random Walks in Biology*, Princeton University Press, Princeton (2018).
- [30] C. Cruickshank Miller, *The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution*, Proc. R. Soc. Lond. A **106**, 724 (1924).
- [31] J. Habasaki, C. Leon, und K. Ngai, *Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors*, vol. 132, Springer (2017).
- [32] Y. B. Band und Y. Avishai, *1 - Introduction to Quantum Mechanics*, in *Quantum Mechanics with Applications to Nanotechnology and Information Science*, herausgegeben von Y. B. Band und Y. Avishai, Academic Press, Amsterdam (2013).
- [33] X. G. Deng, Y. G. Ma, und Y. X. Zhang, *Green-Kubo formula for Boltzmann and Fermi-Dirac statistics*, Eur. Phys. J. A **57** (2021).
- [34] T. B. Schröder und J. C. Dyre, *Scaling and Universality of ac Conduction in Disordered Solids*, Phys. Rev. Lett. **84**, 310 (2000).
- [35] T. B. Schröder und J. C. Dyre, *ac Hopping Conduction at Extreme Disorder Takes Place on the Percolating Cluster*, Phys. Rev. Lett. **101**, 025901 (2008).
- [36] K. Kopitzki und P. Herzog, *Einführung in die Festkörperphysik*, Vieweg+Teubner Verlag Wiesbaden, 5 Aufl. (2002).
- [37] R. Kubo, *Statistical-Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems*, Journal of the Physical Society of Japan **12**, 570 (1957).
- [38] F. Kremer und A. Schönhals, *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg (2003).
- [39] R. de L. Kronig, *On the Theory of Dispersion of X-Rays*, J. Opt. Soc. Am. **12**, 547 (1926).
- [40] H. A. Kramers, *La diffusion de la lumière par les atomes*, Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como **2**, 545 (1927).
- [41] O. Stenzel, *The Physics of Thin Film Optical Spectra*, Springer Cham (2016).
- [42] P. A. M. Steeman und J. van Turnhout, *Fine Structure in the Parameters of Dielectric and Viscoelastic Relaxations*, Macromolecules **27**, 5421 (1994).
- [43] F. Kremer, *High Performance Dielectric, Conductivity and Electrochemical Impedance Analyzers*, https://www.novocontrol.de/pdf_s/alpha.pdf, Letzter Zugriff: 08.10.2022.
- [44] H. Schwan, *Elektrodenpolarisation und ihr Einfluß auf die Bestimmung dielektrischer Eigenschaften von Flüssigkeiten und biologischem Material*, Z. Naturforsch. A **6**, 121 (1951).
- [45] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*, 5. Aufl., Vincentz Network (2016).

- [46] M. Wilhelm, *lecture script: Introduction to Rheology*, Karlsruher Institut für Technologie - Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry (2019), "https://www.itcp.kit.edu/wilhelm/download/Introto%20to%20Rheology_2019.pdf" Letzter Zugriff: 08.10.2022.
- [47] R. Boardás, D. Thévenin, und W. Lisa-Maria, *Vorlesungsskript Rheologie*, https://www.lss.ovgu.de/lss_media/Downloads/Lehre/Vorlesung/Rheologie/Rheologie_Vorlesungsscript.pdf, letzter Zugriff: 04.10.2022.
- [48] R. H. Ewoldt, M. T. Johnston, und L. M. Caretta, *Experimental Challenges of Shear Rheology: How to Avoid Bad Data*, Springer New York, New York, 207–241 (2015), https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2065-5_6.
- [49] *Betriebsanleitung auf Deutsch übersetzt, (MCR702 Twin Drive MCR 502), Modular Compact Rheometer* (2016), eingescannte referierte Seiten im Anhang unter „Messsystem-Datenblatt“ zu finden.
- [50] K. Hyun, M. Wilhelm, C. Klein, K. Cho, J. Nam, K. Ahn, S. Lee, R. Ewoldt, und G. McKinley, *A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)*, Prog. Polym. Sci. **36**, 1697 (2011).
- [51] N. B. Olsen, T. Christensen, und J. C. Dyre, *Time-Temperature Superposition in Viscous Liquids*, Phys. Rev. Lett. **86**, 1271 (2001).
- [52] K. R. Leopold, *Hydrated Acid Clusters*, Annu. Rev. Phys. Chem. **62**, 327 (2011).
- [53] A. Usobiaga, A. de Diego, und J. M. Madariaga, *Electrical Conductivity of Concentrated Aqueous Mixtures of HCl and KCl in a Wide Range of Compositions and Temperatures*, J. Chem. Eng. Data **45**, 23 (2000).
- [54] R. Vuilleumier und D. Borgis, *Proton conduction: Hopping along hydrogen bonds*, Nature chemistry **4**, 432 (2012).
- [55] R. P. Turco, R. C. Whitten, und O. B. Toon, *Stratospheric aerosols: Observation and theory*, Rev. Geophys. **20**, 233 (1982).
- [56] J. Elm, N. Myllys, und T. Kurtén, *Phosphoric acid – a potentially elusive participant in atmospheric new particle formation*, Mol. Phys. **115**, 2168 (2017).
- [57] K.-D. Kreuer, *Proton Conductivity: Materials and Applications*, Chem. Mater. **8**, 610 (1996).
- [58] L. Vilčiauskas, M. Tuckerman, G. Bester, S. Paddison, und K.-D. Kreuer, *The mechanism of proton conduction in phosphoric acid*, Nat. Chem. **4**, 461 (2012).
- [59] W. R. Grove, *On a new voltaic combination*, Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. **13**, 430 (1838).
- [60] O. Kongstein, T. Berning, B. Børresen, F. Seland, und R. Tunold, *Polymer electrolyte*

- fuel cells based on phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI) membranes*, Energy **32**, 418 (2007).
- [61] K. Kreuer, *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells*, J. Membr. Sci. **185**, 29 (2001).
- [62] E. Riedel und C. Janiak, *Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston (2022).
- [63] T. Miyake und M. Rolandi, *Grotthuss mechanisms: from proton transport in proton wires to bioprotonic devices*, J. Condens. Matter Phys. **28**, 023001 (2015).
- [64] H. Kanno, *Complete ionization of concentrated sulfuric acid at low temperatures*, Chem. Phys. Lett. **170**, 382 (1990).
- [65] A. K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, IOP Publishing (1999), vol. 32, R57–R70.
- [66] M. Paluch(ed.), *Dielectric Properties of Ionic Liquids*, Springer Cham (2016).
- [67] C. A. Thomann, P. Münzner, K. Moch, J. Jacquemin, P. Goodrich, A. P. Sokolov, R. Böhmer, und C. Gainaru, *Tuning the dynamics of imidazolium-based ionic liquids via hydrogen bonding. I. The viscous regime*, J. Chem. Phys. **153** (2020).
- [68] J. Macdonald, *Universality, the Barton Nakajima Namikawa relation, and scaling for dispersive ionic materials*, Phys. Rev. B **71** (2004).
- [69] J. Barton, *Dielectric relaxation of some ternary alkali-alkaline earth-silicate glasses*, Ver. Ref. **20**, 328 (1966), zitiert nach [68].
- [70] H. Namikawa, *Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation* (1975), vol. 18, 173–195.
- [71] T. Nakajima, *Correlation between electrical conduction and dielectric polarization in inorganic glasses*, in *Conference on Electrical Insulation & Dielectric Phenomena - Annual Report 1971* (1971), 168–176, zitiert nach [68].
- [72] C. Tsonos, A. Kanapitsas, A. Kechriniotis, und N. Petropoulos, *AC and DC conductivity correlation: The coefficient of Barton–Nakajima–Namikawa relation*, J. Non-Cryst. Solids **358**, 1638 (2012).
- [73] P. Münzner, L. Hoffmann, R. Böhmer, und C. Gainaru, *Deeply supercooled aqueous LiCl solution studied by frequency-resolved shear rheology*, J. Chem. Phys. **150**, 234505 (2019).
- [74] J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru, und R. Böhmer, *Local and global dynamics of the viscous ion conductors $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-3\text{KNO}_3$ and $2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-3\text{RbNO}_3$ probed by ^{87}Rb nuclear magnetic resonance and shear rheology*, J. Chem. Phys. **150**, 194503 (2019).
- [75] E. W. Stacy, C. P. Gainaru, M. Gobet, Z. Wojnarowska, V. Bocharova, S. G. Greenbaum,

- und A. P. Sokolov, *Fundamental Limitations of Ionic Conductivity in Polymerized Ionic Liquids*, *Macromolecules* **51**, 8637 (2018).
- [76] M. Heres, Y. Wang, P. J. Griffin, C. Gainaru, und A. P. Sokolov, *Proton Conductivity in Phosphoric Acid: The Role of Quantum Effects*, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 156001 (2016).
- [77] H. Corti, F. Nores Pondal, und C. Angell, *Heat capacity and glass transition in P₂O₅-H₂O solutions: Support for Mishima's conjecture on solvent water at low temperature*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 19741 (2011).
- [78] S. Cervený, A. Alegría, und J. Colmenero, *Universal features of water dynamics in solutions of hydrophilic polymers, biopolymers, and small glass-forming materials*, *Phys. Rev. E* **77**, 031803 (2008).
- [79] B. Jakobsen, C. Maggi, T. Christensen, und J. C. Dyre, *Investigation of the shear-mechanical and dielectric relaxation processes in two monoalcohols close to the glass transition*, *J. Chem. Phys.* **129**, 184502 (2008).
- [80] R. W. Gray, G. Harrison, und J. Lamb, *Dynamic Viscoelastic Behaviour of Low-Molecular-Mass Polystyrene Melts*, *Proc. R. Soc. Lond. A* **356**, 77 (1977).
- [81] Outokumpu Oyj, *Handbook of Stainless Steel*, <http://www.steel-stainless.org/media/1546/outokumpu-stainless-steel-handbook.pdf> (2013), Letzter Zugriff: 28.09.2022.
- [82] Deutsche Edelstahlwerke, *Werkstoffdatenblatt X2CrNiMo17-12-2 1.4404*, https://www.dew-stahl.com/fileadmin/files/dew-stahl.com/documents/Publikationen/Werkstoffdatenblaetter/RSH/1.4404_de.pdf (2016), Letzter Zugriff: 28.09.2022.
- [83] W. K. Lee, J. F. Liu, und A. S. Nowick, *Limiting behavior of ac conductivity in ionically conducting crystals and glasses: A new universality*, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1559 (1991).
- [84] J. Macdonald, *Nearly constant loss or constant loss in ionically conducting glasses: A physically realizable approach*, *J. Chem. Phys.* **115** (2001).
- [85] Y. Feng, Z. Wang, J. Guo, J. Chen, E.-G. Wang, Y. Jiang, und X.-Z. Li, *The collective and quantum nature of proton transfer in the cyclic water tetramer on NaCl(001)*, *J. Chem. Phys.* **148**, 102329 (2018).
- [86] S. Ahlmann, L. Hoffmann, M. Keppler, P. Münzner, C. M. Tonauer, T. Loerting, C. Gainaru, und R. Böhmer, *Isotope effects on the dynamics of amorphous ices and aqueous phosphoric acid solutions*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 14846 (2022).
- [87] C. A. Angell, *Dynamic processes in ionic glasses*, *Chem. Rev.* **90**, 523 (1990).
- [88] A. Metaxas, *Microwave heating*, *Power Eng.* **5**, 237 (1991).
- [89] M. Gordon und J. S. Taylor, *Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers*, *Journal of Applied Chemistry* **2**, 493 (1952).

- [90] M. N. Kobrak und H. Li, *Electrostatic interactions in ionic liquids: the dangers of dipole and dielectric descriptions*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 1922 (2010).
- [91] H. Guerrero, S. Solans, V. Pérez-Gregorio, C. Lafuente, und I. Bandrés, *Volumetric characterization of pyridinium-based ionic liquids*, Fluid Phase Equilib. **317**, 102 (2012).
- [92] I. Bandrés, F. M. Royo, I. Gascón, M. Castro, und C. Lafuente, *Anion Influence on Thermophysical Properties of Ionic Liquids: 1-Butylpyridinium Tetrafluoroborate and 1-Butylpyridinium Triflate*, The Journal of Physical Chemistry B **114**, 3601 (2010).
- [93] Y. Chernyak, *Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters*, J. Chem. Eng. Data **51** (2006).
- [94] J. Pires, L. Timperman, J. Jacquemin, A. Balducci, und M. Anouti, *Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based Protic Ionic Liquid+propylene carbonate) binary mixture*, J. Chem. Thermodyn. **59**, 10 (2013).
- [95] L.-M. Wang, V. Velikov, und C. A. Angell, *Direct determination of kinetic fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry: Kinetic versus thermodynamic fragilities*, J. Chem. Phys. **117**, 10184 (2002).
- [96] U. Buchenau, *Mechanical relaxation in glasses and at the glass transition*, Phys. Rev. B **63**, 104203 (2001).
- [97] R. E. Powell und H. Eyring, *Mechanisms for the Relaxation Theory of Viscosity*, Nature **154**, 427 (1944).
- [98] S. P. Bierwirth, R. Böhmer, und C. Gainaru, *Generic Primary Mechanical Response of Viscous Liquids*, Phys. Rev. Lett. **119**, 248001 (2017).
- [99] K. Izutsu, *Properties of Solvents and Solvent Classification*, John Wiley & Sons, Ltd, Kap. 1, 1–25 (2009).
- [100] T. Hecksher und J. C. Dyre, *A review of experiments testing the shoving model*, J. Non-Cryst. Solids **407**, 14 (2015), 7th IDMRCS: Relaxation in Complex Systems.
- [101] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, , S. N. V. K. Aki, und J. F. Brennecke, *Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids*, J. Chem. Eng. Data **49**, 954 (2004).
- [102] T. Yamaguchi, T. Yonezawa, und S. Koda, *Study on the temperature-dependent coupling among viscosity, conductivity and structural relaxation of ionic liquids*, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 19126 (2015).
- [103] P. Lunkenheimer und A. Loidl, *Dynamic Processes at the Glass Transition*, Springer, Berlin, Heidelberg, 405–417 (2001).
- [104] S. Batsanov, E. Ruchkin, und I. Poroshina, *Refractive Indices of Selected Organic Compounds*, 103–105 (2016).

- [105] R. D. Shannon, R. C. Shannon, O. Medenbach, und R. X. Fischer, *Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides*, J. Phys. Chem. Ref. Data **31**, 931 (2002).
- [106] F. Mizuno, J.-P. Belieres, N. Kuwata, A. Pradel, M. Ribes, und C. Angell, *Highly decoupled ionic and protonic solid electrolyte systems, in relation to other relaxing systems and their energy landscapes*, J. Non-Cryst. Solids **352**, 5147 (2006).
- [107] J. C. Dyre und W. H. Wang, *The instantaneous shear modulus in the shoving model*, J. Chem. Phys. **136**, 224108 (2012).
- [108] C. Maggi, B. Jakobsen, T. Christensen, N. B. Olsen, und J. C. Dyre, *Supercooled Liquid Dynamics Studied via Shear-Mechanical Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B **112**, 16320 (2008).
- [109] U. Buchenau, *Hydrogen bond dynamics at the glass transition* (2021).
- [110] J. W. P. Schmelzer und Gutzow, *Glasses and the Glass Transition*, Wiley-VCH (2011).
- [111] S. Capaccioli, K. L. Ngai, und N. Shinyashiki, *The Johari-Goldstein β -Relaxation of Water*, J. Phys. Chem. B **111**, 8197 (2007).
- [112] B. Caballero, P. M. Finglas, und F. Toldrá, *Gelatine*, in *Encyclopedia of Food and Health*, Academic Press, Oxford, 191–195 (2016).
- [113] P. Vidinha, N. M. T. Lourenço, C. Pinheiro, A. R. Brás, T. Carvalho, T. Santos-Silva, A. Mukhopadhyay, M. J. Romão, J. Parola, M. Dionísio, J. M. S. Cabral, C. A. M. Afonso, und S. Barreiros, *Ion jelly: a tailor-made conducting material for smart electrochemical devices*, Chem. Commun. 5842–5844 (2008).
- [114] T. Carvalho, V. Augusto, A. Rocha, N. M. T. Lourenço, N. T. Correia, S. Barreiros, P. Vidinha, E. J. Cabrita, und M. Dionísio, *Ion Jelly Conductive Properties Using Dicyanamide-Based Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B **118**, 9445 (2014).
- [115] *Heizplatten-Magnetprüher Bedienungsanleitung*, https://www.witeg.de/daten/manuals/MSHD%20deutsch_englisch%20V1.6.02112016%20DE%20EN.pdf, Letzter Zugriff: 28.10.2022.
- [116] *Betriebsanleitung Präzisionswaagen*, <https://www.kern-sohn.com/manuals/files/English/EMB-S-BA-de-1612.pdf> (2016), letzter Zugriff: 04.10.2022.
- [117] W. Graesser, P. J. Koepff, und I. Tomka, *Verfahren zur Herstellung von Gelatine*, <https://www.mysciencework.com/patent/show/verfahren-zur-herstellung-von-gelatine-EP0025494B2>, Deutsche Gelatine-Fabriken Stoess & Co. GmbH, EP0025494B1, 16.02.1983.
- [118] J. Töpler und J. Lehmann, *Wasserstoff und Brennstoffzelle*, Springer, Berlin, Heidelberg (2014).

- [119] F. Pabst, *Understanding the relaxation spectra of neat and mixed ionic liquids*, Ph.D. thesis, Technische Universität, Darmstadt (2022).
- [120] X. Guan, Y. Yu, K. Wu, Z. Hou, Z. Ma, X. Miao, T. Fei, und T. Zhang, *High Sensitive Humidity Sensors Based on Biomass Ionogels*, IEEE Sens. J. **22**, 12570 (2022).

Danksagung

Neben den bisher fachlichen Aspekten dieser Arbeit möchte ich mich bei den Unterstützern bedanken.

Insbesondere Bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Roland Böhmer und Dr. Catalin Gainaru, welche mir eine Doktorarbeit bei sich angeboten haben und mir freie Hand hinsichtlich des Themas gegeben haben. Mein Betreuer Catalin Gainaru bot mir stets Unterstützung für meine Arbeit an. Obwohl dieser nicht mein Gutachter war und gegen Ende meiner Arbeit nach Amerika zog, hat dieser weiterhin bei dem Gelingen meiner Dissertation geholfen.

Herr Prof. Dr. Roland Böhmer hat mir diese Promotion erst ermöglicht, indem ich am Lehrstuhl mitwirken durfte, dieser einer meiner Gutachter wurde und wenn nötig mir Ratschläge gegeben hat.

Bei Herrn Prof. Dr. Carsten Westphal bedanke ich mich für die Bereitschaft, diese Arbeit zu begutachten.

Bei allen Mitgliedern des Lehrstuhls E3, welche zu der Zeit meiner Promotion da waren, möchte ich mich für die alltägliche Unterstützung und organisatorischen gemeinsamen Arbeiten, sowie das gute Arbeitsklima bedanken.

Ohne die technische Unterstützung von technischen Zeichnungen, Herstellung und mechanischen Bearbeitungen des Konstruktionsbüros wären einige Umsetzungen nicht möglich gewesen und hierfür möchte ich mich herzlichst bedanken.

Zudem möchte ich mich bei meinen Freunden bedanken, welche mit Rat und Tat hinter mir standen.

Zuletzt aber nicht als letztes bedanke ich mich bei meinen Korrektoren meiner Doktorarbeit.

