

Dipolare und ionische Dynamiken in Deep Eutectic Solvents

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Universität Augsburg

von

Arthur Schulz

Institut für Physik Zentrum für elektronische Korrelation und Magnetismus Lehrstuhl für Experimentalphysik V

Augsburg, Oktober 2024

1. Gutachter: PD Dr. Peter Lunkenheimer 2. Gutachter: Prof. Dr. Dirk Volkmer

Tag der mündlichen Prüfung: 27.02.2025

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis iii					
1.	Einle	Einleitung			
2.	Theoretische Grundlagen			5	
	2.1.	Grund	lagen der dielektrischen Spektroskopie $\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	5	
		2.1.1.	Relevante Messgrößen	6	
		2.1.2.	Polarisationsdynamiken	9	
		2.1.3.	Dielektrische Relaxation	13	
		2.1.4.	Ionische Leitfähigkeit	22	
		2.1.5.	Ersatzschaltbildanalyse	43	
	2.2.	Gläser	und unterkühlte Flüssigkeiten	48	
		2.2.1.	Phänomenologische Betrachtung des Glasübergangs	48	
		2.2.2.	Charakteristische Eigenschaften von Gläsern \hdots	52	
		2.2.3.	Dynamiken von Glasbildnern	60	
	2.3.	Grund	lagen der Rheologischen Spektroskopie	66	
		2.3.1.	Rheologische Messgrößen	67	
		2.3.2.	Dynamik mechanischer Prozesse	71	
3.	Dee	p Eute	ctic Solvents	77	
4.	Exp	eriment	telle Methoden	89	
	4.1.	Synthe	ese	89	
	4.2.	Karl-F	$\label{eq:action} ``ischer-Titrationsverfahren \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ $	90	
	4.3.	Breitb	andige dielektrische Spektroskopie	93	
	4.4.	Rheolo	ogische Spektroskopie	104	
	4.5.	Dynan	nische Differenzkalorimetrie	107	

5.	Erge	ebnisse	und Diskussion	111
	5.1.	Lithiu	msalz-basierte DESs	111
		5.1.1.	Dieletrische Spektren	114
		5.1.2.	Gleichstromleitfähigkeit und $\alpha\text{-Relaxation}$	126
		5.1.3.	Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken	132
	5.2.	Mit Li	Cl angereichertes Glycelin	140
		5.2.1.	Dieletrische Spektren	142
		5.2.2.	Gleichstromleitfähigkeit und $\alpha\text{-Relaxation}$	149
		5.2.3.	Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken $\ . \ . \ .$	154
	5.3.	ZnCl_2 -	basierte Mischsysteme	158
		5.3.1.	Dielektrische Spektren	160
		5.3.2.	Gleichstromleitfähigkeit und $\alpha\text{-Relaxation}$	167
		5.3.3.	Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken $\ . \ . \ .$	172
	5.4. Carbonsäure-basierte DESs		nsäure-basierte DESs	177
		5.4.1.	Dielektrische Spektren	180
		5.4.2.	Rheologische Spektren	187
		5.4.3.	Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken	192
6.	Zusa	ammenfassung		207
Α.	Anh	ang		211
	A.1.	Dielekt	trische und rheologische Untersuchungen von Malin in Abhängig-	
		keit vo	on der Zeit \ldots	211
	A.2.	Rheolo	ogische Spektren von Phenylacelin	216
Literaturverzeichnis			217	
Publikationsliste				
Danksagung				

Abkürzungsverzeichnis

\mathbf{AC}	Alternating Current (Wechselstrom)
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
CPK	Corey–Pauling–Koltun
DC	Direct Current (Gleichstrom)
DES	Deep Eutectic Solvent (stark eutektisches Lösungsmittel)
DRC	Distributed RC (verteilte RC-Schaltung)
DS	Dielektrische Spektroskopie
DSC	Differential Scanning Calorimetry (dynamische
	Differenzkalorimetrie)
DSE	Debye-Stokes-Einstein
\mathbf{EP}	Elektrodenpolarisation
\mathbf{EW}	Excess Wing
HBA	Hydrogen Bond Acceptor (Protonenakzeptor)
HBD	Hydrogen Bond Donor (Protonendonor)
\mathbf{HF}	Hochfrequenz
HN	Havriliak-Negami
IL	Ionic Liquids (ionische Flüssigkeiten)
\mathbf{JG}	Johari-Goldstein
KWW	Kohlrausch-Williams-Watts
\mathbf{LF}	Low Frequency (Niederfrequenz)
$\mathbf{M}\mathbf{W}$	Maxwell-Wagner
NADES	Natural DES (natürliches DES)
NE	Nernst-Einstein
RBM	Random Barrier Model (Zufallsbarrierenmodell)
\mathbf{RS}	Rheologische Spektroskopie
\mathbf{RT}	Raumtemperatur ($\approx 295 \mathrm{K}$)
\mathbf{SE}	Stokes-Einstein

TTSTime-Temperature-Superposition (Zeit-Temperatur-Superposition)**UDR**Universal Dielectric Response (universelle dielektrische Antwort)

Chemikalien, Proben und Gemische

Cholinchlorid [(2-Hydroxyethyl)trimethyl-
ammoniumchlorid]
Ethylenglycol
$1 \operatorname{ChCl} + 2 \operatorname{EG}$ (Molverhältnis)
$1 \mathrm{ChCl} + 2 \mathrm{Glycerol}$ (Molverhältnis)
Glycelin mit X mol % LiCl beigemengt
${\it Lithium trifluor methan sulfonat}$
$1 \operatorname{LiOTf} + 4 \operatorname{EG} (Molverhältnis)$
$1 \operatorname{LiOTf} + 3 \operatorname{Glycerol}$ (Molverhältnis)
${\it Lithiumbis (trifluor methyl sulfonyl) amid}$
1 LiTFSI + 3 Harnstoff (Molverhältnis)
$1 \mathrm{ChCl} + 1 \mathrm{Malons}$ äure (Molverhältnis)
$1 \mathrm{ChCl} + 1 \mathrm{Oxals}$ äure (Molverhältnis)
$1 \mathrm{ChCl} + 2 \mathrm{Phenylacelin}$ (Molverhältnis)
$1 \mathrm{ChCl} + 2 \mathrm{Harnstoff}$ (Molverhältnis)
$1 \operatorname{ZnCl}_2 + X \operatorname{EG}$
(eutektisches Molverhältnis: 1:4)

1. Einleitung

Die industrielle Revolution der vergangenen Jahrhunderte basierte auf der technologischen Erschließung der Verbrennungsreaktion und bis heute beruht unser globales Energiesystem zu 81.5% (Stand 2023 [1]) auf dem Verheizen fossiler Energieträger. Diese Form der Energieerzeugung ist zwar kostengünstig und gut erforscht, jedoch ist sie auch mit der Emission von klimaschädlichen Treibhausgasen verbunden, welche einen Beitrag zur anthropogenen Klimaerwärmung leisten. Des Weiteren ist diese Form der Energiegewinnung aufgrund der rapide fortschreitenden Erschöpfung fossiler Ressourcen nicht nachhaltig. Seit dem Jahr 2015, dem Zeitpunkt der Unterzeichnung des Pariser Klimaabkommens, ist daher ein Paradigmenwechsel in der globalen Energieversorgung zu beobachten, der den Fokus von fossilen auf erneuerbare Energiequellen verlagert und so eine erreichbare nachhaltige Stromversorgung bis zum Jahr 2050 anstrebt [2–4]. Die Möglichkeiten der umweltfreundlichen Energieerzeugung durch Solar-, Wind- und Wasserkraft sind vielfältig, jedoch auch von der Witterung, der Tageszeit bzw. der Saison abhängig. Diese Volatilität bedingt einen hohen Bedarf an Stromspeichern, um Fluktuationen im Stromnetz vermeiden zu können [5–7]. In Kombination mit einem stetig wachsenden absoluten Energiebedarf sowie der Suche nach höherkapazitiven, energetisch dichteren und sichereren Akkumulatoren für Elektroautos, welche als Voraussetzung für eine erfolgreiche Verkehrswende gelten, ist die Nachfrage nach neuen Energiespeichertechnologien ungebrochen hoch [8–10].

Ein wesentlicher Bestandteil von Energiespeichern wie Batterien, Brennstoffzellen und Superkondensatoren sind Elektrolyte. Diese meist flüssigen Ionenleiter sind während eines Lade- und Entladevorgangs durch ihren Ionentransport zwischen den Elektroden für den Stromfluss zuständig und somit für die Leistung eines Energiespeichers von grundlegender Bedeutung. Die Erschließung neuer Materialien mit geeigneten physikochemischen Eigenschaften für die Verwendung als Elektrolyte sowie die Weiterentwicklung bereits bestehender Elektrolyte auf Grundlage eines besseren physikalischen Verständnisses von Ionentransportmechanismen stellen da-

1. Einleitung

her essentielle Aspekte bei der Verbesserung von Energiespeichern dar. Zukünftige Elektrolyte müssen neben einer hohen Ionenleitfähigkeit von über $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [11, 12], einer hohen elektrochemischen Stabilität [13] und einer wirtschaftlichen Rentabilität, die sicherheitstechnischen und ökologischen Nachteile der bisherigen Lithiumionen-Elektrolyte beheben können [14]. Der Fokus der aktuellen Forschung liegt zum einen auf der Verwendung von Festelektrolyten [11, 14–16] und zum anderen auf der Suche nach besseren Flüssigelektrolyten.

Eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Flüssigelektrolyten stellt die neuartige, umweltfreundliche Materialklasse der stark eutektischen Lösungsmittel, die sogenannten Deep Eutectic Solvents (DESs), dar. DESs sind eutektische Mehrkomponentensysteme, die in ihrer häufigsten Form eine binäre Mischung aus einem Salz und einem molekularen Protonendonor darstellen. Die einhergehende Reduktion des Schmelzpunktes bedingt, dass DESs bei Raumtemperatur (RT) häufig flüssig sind. Infolgedessen können auch Salze, die bei RT für gewöhnlich im festen Aggregatzustand vorliegen, durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Protonendonoren aus ihrer kristallinen Struktur gelöst werden, sodass sich ihre Ionen frei im Eutektikum bewegen können. Im Gegensatz zu den verwandten Ionic Liquids (IL), die bei RT ebenfalls flüssig sind jedoch vollständig aus Ionen bestehen, überzeugen DESs durch ihre geringeren Kosten, ihre Umweltfreundlichkeit sowie eine geringere Entzündbarkeit, Volatilität und Toxizität [17–20]. Die große Vielfalt an möglichen Komponenten in DESs ermöglicht eine hohe Anpassungsfähigkeit ihrer physikalischen Eigenschaften [21], so dass sie in einer Vielzahl von Bereichen Anwendung finden [19, 22–26]. Aufgrund des hohen Salzgehalts weisen einige Vertreter dieser Materialgruppe neben ihren zahlreichen positiven ökologischen und ökonomischen Eigenschaften auch eine vergleichbar hohe Ionenleitfähigkeit auf, weshalb DESs auch als Elektrolyte in Energiespeichern in Erwägung gezogen werden [27–41].

Obwohl die ionische Leitfähigkeit von DESs in der Größenordnung von ILs vorliegen kann [17], fehlt es bislang an einem fundierten physikalischen Verständnis ihres Ionentransportmechanismus. Das erschwert die Identifikation optimaler eutektischer Kombinationen aus Salzen und Protonendonoren für zukünftige elektrochemische Anwendungen und verhindert die Realisierung der derzeit in modernen Karbonat-Elektrolyten erreichten Energiedichten [34, 41]. Die vorliegende Arbeit untersucht den Ionentransportmechanismus in einer Reihe unterschiedlicher DESs hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Dynamiken, insbesondere der dipolaren Rotationsdynamik sowie ihrer Glaseigenschaften. Damit wird an die Ergebnisse von zwei Studien angeknüpft [42, 43], in denen drei Cholinchlorid-basierte DESs, Glycelin, Ehtalin und Relin, untersucht wurden. Letztere stellen den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar und führen zu einer Reihe wichtiger Fragen: Kann eine Entkopplung der Ionendiffusion von der Viskosität und der Rotationsdynamik sowie die einhergehende Erhöhung der Leitfähigkeit, wie sie in Relin beobachtet werden kann, auch in anderen DESs nachgewiesen werden? Wie wirkt sich die Art der Protonendonoren und Salzionen auf die unterschiedlichen Dynamiken, ihr Kopplungsverhalten und die Glaseigenschaften von DESs aus? Auf welche Parameter muss bei der Wahl der Komponenten geachtet werden, um die Ionenleitfähigkeit in DESs zu optimieren? Und wie ändert sich die dynamische Landschaft von DESs bei der Zugabe kleiner Mengen einer fremden Salzspezies? Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, eben diesen Fragen auf den Grund zu gehen, um ein besseres Verständnis des Ionentransportmechanismus in DESs zu erlangen.

Aufgrund der Tatsache, dass DESs sowohl aus molekularen als auch ionischen Komponenten bestehen, ist die breitbandige dielektrische Spektroskopie die optimale Messmethode, um die translatorische Bewegung der Ionen und gleichzeitig die Rotationsdynamik der molekularen Dipole in einem breiten Temperaturund Frequenzbereich zu quantifizieren. Durch ergänzende rheologische Messungen, welche am Lehrstuhl für Experimentalphysik 3 der Technischen Universität Dortmund durchgeführt wurden, sowie durch dynamische Differenzkalorimetrie-Messungen können die Viskosität und die mechanischen Relaxationszeiten bzw. die Glasübergangstemperatur bestimmt und mit den dielektrischen Daten verglichen werden. In der überwiegenden Mehrheit der Fällen beschränken sich die wenigen in der aktuellen Literatur verfügbaren dielektrischen und rheologischen Messdaten zu DESs auf kleine Temperatur- und Frequenzbereiche. Die vorliegende Arbeit trägt durch eine umfangreiche, breitbandige, dielektrische Charakterisierung unterschiedlicher DESs am und um die eutektische Zusammensetzung in einem

1. Einleitung

weiten Temperaturbereich in Kombination mit entsprechenden rheologischen und dynamischen Differenzkalorimetrie-Messdaten zu einer wesentlichen Erweiterung des Wissensstandes zu DESs bei. In Hinblick auf ihre potenzielle Nutzung als Elektrolyte liegt der Fokus dabei auf DESs mit einer hohen Ionenleitfähigkeit. So werden im Rahmen dieser Arbeit neben DESs, deren ionische Komponenten Lithium- bzw. Zink-basierte Salze sind, auch mit unterschiedlichen Konzentrationen an Lithiumchlorid dotierte Glycelin-Gemische sowie weitere gut ionisch-leitfähige ChCl-basierte DESs erstmalig auf die eben umfassten Fragestellungen untersucht.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen erarbeitet, um die verschiedenen Dynamiken in stark eutektischen Lösungsmitteln zu charakterisieren und in einen wissenschaftlichen Kontext einzuordnen. Dazu wird zunächst die Interaktion von dielektrischer Materie mit einem elektrischen Feld untersucht. Es werden wichtige Kenngrößen vorgestellt und die dipolaren, rotatorischen sowie ionischen, translatorischen Dynamiken sowie deren mögliche Kopplungseffekte erläutert. Die verschiedenen intrinsischen und extrinsischen Beiträge zum dielektrischen Spektrum werden veranschaulicht und die Analyse solcher Spektren mithilfe von Ersatzschaltbildern behandelt. Da viele DESs gute Glasbildner sind [42–45], werden im Anschluss die charakteristischen Eigenschaften und dynamischen Prozesse derselben in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern erörtert. Ergänzend zur dielektrischen Spektroskopie wurden einige Proben auch mithilfe der rheologischen Spektroskopie untersucht. Um ein Verständnis für die erhaltenen mechanischen Spektren zu gewährleisten, werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels die Grundlagen und relevanten Messgrößen der Rheologie erläutert.

2.1. Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie (DS) ermöglicht den Zugriff auf mikroskopische Dynamiken unter Anwendung makroskopischer Messmethoden. Dazu wird das untersuchte System einem Wechselfeld ausgesetzt und das Antwortsignal der polarisierten Probe gemessen. Die so erhaltenen Daten können in einem Spektrum, das bedeutet als Funktion der Frequenz, für verschiedene Temperaturen dargestellt werden. In der DS wird oft die dielektrische Permittivität ε präsentiert, um die dipolaren Eigenschaften von Materialien zu untersuchen [46]. Werden andere Materialeigenschaften, wie die Gleichstrom-Leitfähigkeit σ_{dc} , geprüft, so ist die Auftragung anderer dielektrischer Messgrößen ebenfalls sinnvoll. Die DS ermöglicht es, Systeme in einem breiten Spektrum von 10^{-6} bis 10^{12} Hz zu untersuchen und ist deswegen insbesondere in der Glasphysik von großem Interesse, bei welcher Prozesse in einem weiten Frequenzfenster beobachtet werden [47, 48]. Die charakteristischen Beiträge unterschiedlicher Polarisationsdynamiken, wie die Rotation dipolarer Moleküle oder die translatorische Ionenbewegung, lassen sich differenzieren und die Geschwindigkeit der zugrunde liegenden Prozesse ermitteln. Mithilfe der Ersatzschaltbildanalyse können Beiträge einzelner Prozesse charakterisiert werden, auch wenn sich deren Spektralbeiträge leicht überlagern. So lassen sich sowohl die Rotation dipolarer Moleküle als auch die translatorische Ionenbewegung gleichzeitig detektieren. Dies erlaubt Rückschlüsse auf die Dynamik dieser Prozesse sowie ihre Beziehung untereinander.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen gelegt, um dielektrische Spektren adäquat interpretieren zu können. Neben den relevanten Messgrößen werden die einzelnen Polarisationsbeiträge eingeführt und die Ersatzschaltbildanalyse behandelt.

2.1.1. Relevante Messgrößen

Wird ein Material einem elektrischen Feld \vec{E} ausgesetzt, so ist die Reaktion der Materie abhängig von ihren dielektrischen Eigenschaften. Universell ist diese Wechselwirkung durch die Maxwell-Gleichungen beschrieben [49]. Im Fall nichtmetallischer Materialien induziert das angelegte elektrische Feld eine dielektrische Polarisation \vec{P} in der untersuchten Materie, die dem äußeren Feld entgegengerichtet ist und es somit im Inneren der Materie abschwächt. Für isotrope Materialien und ausreichend kleine elektrische Felder ergibt sich die elektrische Verschiebung \vec{D} über die Polarisation durch

$$\vec{D} = \vec{P} + \varepsilon_0 \,\vec{E} \,, \tag{2.1}$$

wobei $\varepsilon_0 = 8.8542 \,\mathrm{pF}\,\mathrm{m}^{-1}$ der Dielektrizitätskonstante des Vakuums entspricht. Die elektrische Verschiebung ist eine materialspezifische Größe und erfasst die dynamischen Prozesse der Ladungen im Material. Sie ist über die relative Permittivität ε , die auch dielektrische Funktion genannt wird, mit

$$\vec{D} = \boldsymbol{\varepsilon} \, \varepsilon_0 \, \vec{E} \tag{2.2}$$

definiert. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird die relative Permittivität lediglich als Permittivität bezeichnet. Wendet man diese Definition auf Gleichung (2.1) an, so wird die Proportionalität der Polarisation zur Permittivität deutlich und die Einführung der elektrischen Suszeptibilität χ vorteilhaft,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\boldsymbol{\varepsilon} - 1 \right] \vec{E} = \varepsilon_0 \, \boldsymbol{\chi} \, \vec{E} \,. \tag{2.3}$$

Im Allgemeinen sind die Permittivität und elektrische Suszeptibilität Tensoren zweiter Ordnung. Wenn jedoch homogene, nicht-dispersive und isotrope dielektrische Materialien im linearen Messbereich untersucht werden, wie es in dieser Arbeit der Fall ist, können diese komplexen Größen durch Skalare beschrieben werden. Im Fall eines *periodisch* angelegten elektrischen Feldes $\vec{E}(t) = \vec{E_0} e^{-i\omega t}$ mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ weist die Polarisation ebenso ein zeitabhängiges Verhalten auf. Die Permittivität ist dann eine zeitabhängige Materialgröße, die mithilfe einer Fourier-Transformation in Abhängigkeit von der Frequenz ν des angelegten Feldes dargestellt werden kann,

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\nu) = \boldsymbol{\varepsilon}'(\nu) - i\,\boldsymbol{\varepsilon}''(\nu)\,. \tag{2.4}$$

Die komplexe Darstellung der Permittivität sowie anderer Messgrößen ist notwendig, um sowohl den Betrag des Antwortsignals als auch die Information über die Phasenverschiebung zum Anregungssignal zu enthalten, und wird in dieser Arbeit durch fettgedruckte Symbole gekennzeichnet. Während der Realteil der Permittivität ε' proportional zur im Material gespeicherten Energie ist und einen positiven Beitrag zu ε leistet, stellt der Imaginärteil ε'' die Dissipation des Dielektrikums, das heißt den Energieverlust, dar und besitzt daher ein negatives Vorzeichen in ε . Deswegen wird der Realteil der Permittivität meist als dielektrische "Konstante" und der Imaginärteil als dielektrischer Verlust bezeichnet. Der Ausdruck "dielektrische Konstante" wird in der Literatur allerdings nicht konsistent verwendet, sodass auch sporadisch die gesamte komplexe Größe gemeint ist.

Obwohl die komplexe Permittivität bereits die gesamte dielektrische, geometrieunabhängige Information des Systems enthält, gibt es drei weitere *intensive* dielektrische Messgrößen, mit denen dielektrische Daten häufig dargestellt werden: die komplexe spezifische Leitfähigkeit σ , der komplexe spezifische Widerstand ρ extensive Messgrößen:

Impedanz
$$\mathbf{Z} = \mathbf{U}/\mathbf{I} = R + iX$$

 $1/x \downarrow$
Admittanz $\mathbf{Y} = \mathbf{I}/\mathbf{U} = G + iB$
 $\times i\omega \uparrow \downarrow / i\omega$
Kapazität $\mathbf{C} = \mathbf{Q}/\mathbf{U} = C' - iC''$
Ladung Q
Spannung U , Strom I ,
Widerstand R , Reaktanz X
Konduktanz G ,
Suszeptanz B

C'' - iC''' Ladung QKapazitat \boldsymbol{C} ${oldsymbol Q}/U$

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{Y} \times d/A$$

$$\boldsymbol{\rho} = \boldsymbol{Z} \times A/d$$

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{C}/C_0,$$
leerer Plattenkondensator $C_0 = \varepsilon_0 A/d$

intensive Messgrößen:

$$\begin{array}{cccc} \operatorname{Permittivität} & \xrightarrow{\times i\omega\varepsilon_{0}} & \operatorname{spezifische Leitfähigkeit} \\ \boldsymbol{\varepsilon} = \varepsilon' - i\varepsilon'' & \overleftarrow{\sigma} = \sigma' + i\sigma'' \\ & & & & & & \\ 1/x & & & & & & \\ 1/x & & & & & & \\ 1/x & & & & & & \\ & & & & & & & \\ Modulus & & & & & & \\ \boldsymbol{M} = M' + iM'' & \overleftarrow{\kappa} & & & & \\ \boldsymbol{M} = M' + iM'' & \overleftarrow{\rho} = \rho' + i\rho'' \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ \end{array}$$

Abbildung 2.1.: Übersicht über die extensiven und intensiven dielektrischen Messgrößen und ihre Beziehungen untereinander.

und der komplexe dielektrische Modulus M. Wie in der unteren Hälfte von Abbildung 2.1 dargestellt, können die dielektrischen Messgrößen ineinander überführt werden und enthalten somit die gleiche dielektrische Information. Jede der vier Darstellungsformen hebt unterschiedliche Beiträge der intensiven dielektrischen Eigenschaften hervor [50], weshalb in der Literatur auch weiterhin, trotz Kontroversen [51], alle vier Messgrößen vertreten sind. Da in dieser Arbeit die Dynamiken der dipolaren Rotation, aber auch der ionischen Leitfähigkeit im Fokus stehen, werden die dielektrischen Daten hauptsächlich in Form der komplexe Permittivität $\boldsymbol{\varepsilon}$, sowie des Realteils der spezifischen Leitfähigkeit σ' präsentiert.

Wie in Abschnitt 4.3 im Detail erklärt, wird bei DS-Experimenten für gewöhnlich die komplexe Impedanz Z gemessen. Diese *extensive* und somit geometrieabhängige Messgröße lässt sich in die Admittanz Y und die komplexe Kapazität C überführen, wie in der oberen Hälfte von Abbildung 2.1 gezeigt. In der Ersatzschaltbildanalyse (siehe Abschnitt 2.1.5) ist diese Beziehung von Nutzen, um die parallele (mit Y) und serielle (mit Z) Kombination von Elementen leichter beschreiben zu können. Unter Zuhilfenahme der Probengeometrie und der Beziehungen in Abbildung 2.1 können aus diesen "unverarbeiteten" Messgrößen die intensiven berechnet werden. Da in dieser Arbeit ausschließlich Parallelplattenkondensatoren mit einer Plattenfläche A und einem konstanten Plattenabstand d zur Messung der Materialproben verwendet wurden, beziehen sich die Formeln ausschließlich auf diese Kondensatorgeometrie.

2.1.2. Polarisationsdynamiken

Die Permittivität beschreibt die frequenzabhängige Antwort eines Materials auf zeitabhängige elektromagnetische Felder und besteht aus der Summe vieler einzelner Polarisationsbeiträge. Diese Beiträge lassen sich auf verschiedene dynamische Prozesse von Teilchen mit jeweils unterschiedlichen Arten von Wechselwirkungen mit ihrer individuellen molekularen Umgebung zurückführen, die wiederum auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen. Basierend auf Referenzen [52–57] werden im Folgenden die Polarisationsmechanismen vorgestellt und deren charakteristische Beiträge zum Permittivitätsspektrum erläutert.

In einem elektrischen Wechselfeld ist die Zeit $t = 1/\nu$, in der sich das Material polarisieren kann, begrenzt, da sich die Feldpolarität zyklisch ändert. Langsamere Prozesse können nur bei niedrigen Frequenzen dem Wechselfeld folgen und ihre Beiträge nehmen bei Frequenzen, die ihre charakteristischen Zeiten $\tau = 1/\omega = 1/2\pi\nu$ überschreiten, rasch ab. Bei höheren Frequenzen tragen nur schnelle Prozesse zur Permittivität bei, die mit der Dynamik von kleinen Teilchen zusammenhängen. Für den Grenzwert $\nu \to \infty$ ist der Feldwechsel zu schnell, um eine Polarisation hervorzurufen und das Dielektrikum verhält sich wie ein Vakuum mit $\varepsilon = 1$. Abbildung 2.2 zeigt ein schematisches Spektrum des Realteils der Permittivität mit einigen wichtigen Polarisationsbeiträgen zwischen 1 und 10¹⁸ Hz. Im optischen Regime, das den infraroten bis ultravioletten Frequenzbereich umfasst, dominieren zwei Arten von Prozessen das Spektrum: die ionischen und elektronischen Resonanzen. Bei beiden Mechanismen wird ein Dipol induziert, der zu einem Polarisationsbeitrag führt, der dem eines getriebenen harmonischen Oszillators ähnelt. Der elektronische Beitrag $\Delta \varepsilon_{\text{elektronisch}}$ entsteht durch die schnelle Verschiebung der Elektronenwolke relativ zu ihrem Atomkern unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Bei niedrigeren Anregungsfrequenzen, bis etwa 10¹⁴ Hz, verschieben sich positive und negative Ionen gegeneinander und führen so zu Resonanzen. Die charakteristische Form von Resonanzen kann mathematisch durch das Lorentz-Oszillator-Modell beschrieben werden [58]. Die induzierten Dipole schwingen bei Frequenzen unterhalb der charakteristischen Resonanzfrequenz in Phase mit dem elektrischen Feld und bei Frequenzen oberhalb gegenläufig. Die Beiträge dieser so genannten Verschiebungspolarisationen sind temperaturunabhängig und erzeugen im Bereich der dielektrischen Spektroskopie lediglich einen konstanten Wert $\varepsilon_{\infty} = \Delta \varepsilon_{\text{ionisch}} + \Delta \varepsilon_{\text{elektronisch}}$ für den Realteil der Dielektrizitätskonstante.

Im Frequenzbereich, der durch die dielektrische Spektroskopie zugänglich ist, können die langsameren Dynamiken von Atomen, Ionen und Molekülen erfasst werden. Viele dielektrische Materialien enthalten permanente molekulare Dipole, die zur so genannten *Orientierungspolarisation* beitragen. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes richten sich Dipole bevorzugt entlang des elektrischen Feldes aus, was der thermisch angeregten Brownschen Bewegung entgegenwirkt. Bei niedrigen Frequenzen ist dieser Beitrag zur Polarisation maximal, was zu einem statischen



Abbildung 2.2.: Schematisches Spektrum des Realteils der Permittivität, aufgeteilt in die wichtigsten Beiträge, nach Referenzen [54, 56].

Wert ε_s im Realteil der Permittivität führt. Dieser rührt von der intrinsischen Polarisation eines Materials ohne elektrische Leitfähigkeit für den statischen Grenzfall $\nu \to 0$ her. Bei einem immer schneller fluktuierenden elektrischen Feld fällt es den Dipolen aufgrund von Energiebarrieren, die durch ihre Wechselwirkung mit anderen Teilchen entstehen, zunehmend schwerer, sich in Feldrichtung auszurichten. Dadurch sinkt ihr Beitrag zu ε' zu ansteigenden Frequenzen hin stufenartig auf ε_{∞} ab. Dieses charakteristische spektrale Verhalten wird als *dielektrische Relaxation* bezeichnet. Die Stärke und Rotationsfreiheit von Dipolen hängen wesentlich vom Dipolmoment der dipolaren Entität, deren Wechselwirkung mit anderen Teilchen im System sowie der Temperatur ab. Da ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Untersuchung von Relaxationsdynamiken liegt, wird in Abschnitt 2.1.3 näher auf die spektralen Eigenschaften dielektrischer Relaxationen, insbesondere in realen Systemen, eingegangen. Die bereits eingeführten Dynamiken führen zu *intrinsischen* Permittivitätsbeiträgen und stellen somit die wahren Materialeigenschaften dar. In elektrisch leitfähigen Materialien können neben diesen Prozessen auch *Grenzflächenpolarisationen* beobachtet werden, die in der Regel bei noch niedrigeren Frequenzen als die dielektrische Relaxation auftreten. Diese langsamen Polarisationseffekte hängen wesentlich von externen Einflüssen, wie der Dicke der Probe und der Oberfächenbeschaffenheit der Elektroden und Materialprobe, ab und tragen somit mit *extrinsischen* Beiträgen zur Permittivität bei. Bei ausreichend langsamer Umpolung des äußeren elektrischen Feldes kommt es in ionenleitenden Stoffen zu einer translatorischen Migration freier Ladungsträger, die sich an Grenzflächen in dünnen Schichten akkumulieren. Diese fungieren als Parallel-Platten-Kondensatoren mit geringem Plattenabstand d und großer Plattenfläche A, die kumulativ und nach

$$C' = \varepsilon_0 \, \varepsilon' \, \frac{A}{d} \tag{2.5}$$

in einer enormen Kapazität ($\varepsilon' > 100$) resultieren können. Die so entstehenden, gewaltigen Permittivitätsbeiträge $\Delta \varepsilon_{\text{Grenz}}$ können intrinsische Beiträge überlagern und sogar "kolossale" Werte ($\varepsilon' > 1000$) erreichen [59, 60]. Mit zunehmender Fluktuation des Wechselfeldes verringert sich jedoch die für die Ladungsträger zur Verfügung stehende Zeit, um die Grenzflächen der Probe zu erreichen. Infolgedessen nimmt die maximale Ladungsträgerpopulation an den Grenzflächen mit zunehmender Frequenz ab, was zu einer stufenförmigen Abnahme des realen Permittivitätsbeitrags führt. Aufgrund dieser charakteristischen Frequenzabhängigkeit wird die Grenzflächenpolarisation ebenfalls als Relaxationsprozess bezeichnet. Grenzflächenpolarisationen kommen zum Beispiel als Verarmungszonen in Schottky-Dioden [61], an Korngrenzen polykristalliner Proben [62, 63], an Zellwänden biologischer Materie [64, 65] und in Form blockierender Elektroden in ionischen Leitern [66, 67] vor. Letzteres spielt insbesondere in DESs, die eine gute Ionenleitfähigkeit aufweisen, eine wesentliche Rolle. Das Phänomen der blockierenden Elektroden, das auch als *Elektrodenpolarisationseffekt* (EP-Effekt) bezeichnet wird, entsteht, sobald Ionen durch die Probe diffundieren und die Elektrode des gegensätzlichen Pols erreichen, an ihnen aber nicht abfließen können [68]. Die dünne Grenzschicht aus immobilen Ionen direkt an den Elektroden führt zu einer

starken Abschirmung des effektiven elektrischen Feldes im Inneren der Probe [69]. Ionen, die sich jenseits dieser sogenannten Helmholtz- oder Sternschicht [70] weiter innerhalb der Probe befinden, sind daher einer immer schwächeren elektrostatischen Anziehungskraft der Elektroden ausgesetzt. Dadurch nimmt die Dichte der Ionen in der an die Sternschicht angrenzende diffusive Ladungszone, nach dem Gouy-Chapman-Stern-Modell [70–72], exponentiell ab, während ihre Beweglichkeit mit zunehmendem Abstand von den Elektroden exponentiell zunimmt, bis die homogene Masse der Probe wieder erreicht ist. Vereinfacht können die einzelnen Beiträge zur EP meistens durch eine einzige gemeinsame Kapazität in Serie zur Probe ausgedrückt werden, die durch Anwendung der Kirchhoff-Regeln in einer künstlichen Relaxation bei tiefen Frequenzen resultiert. Häufig kann bei extrem tiefen Frequenzen und/oder höheren Temperaturen eine weitere Relaxationsstufe beobachtet werden, die auf eine geringe, verbleibende Ionenmobilität in der Raumladungszone zurückzuführen ist [67, 73]. Durch die Abschirmung des äußeren elektrischen Feldes verringert die EP die durchschnittliche Diffusionsgeschwindigkeit von Ionen, was zu einer stufenförmigen Abnahme der Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen führt. Dieser Effekt kann mit der Modulus-Darstellung dielektrischer Daten unterdrückt [74] oder mithilfe des Maxwell-Wagner-Modells in der Ersatzschaltbildanalyse charakterisiert werden [60, 75, 76]. Beide Ansätze werden in den letzten beiden Abschnitten dieses Kapitels näher erläutert.

2.1.3. Dielektrische Relaxation

Dielektrische Relaxationen stellen die verzögerte Antwort eines dipolaren Systems auf ein dynamisches elektrisches Feld in Form von Polarisationsbeiträgen dar. Die Dipole können permanenter Natur sein, in Form von asymmetrischen Molekülen, oder induziert, als Grenzflächenpolarisation durch freie Ladungsträger. In beiden Fällen beruht die Polarisation auf der Bewegung von Masse, die durch ein elektrisches Feld angetrieben wird. Um die spektralen Beiträge herzuleiten, wird zunächst die intuitivere, zeitabhängige Rotation permanenter Dipole betrachtet.

Debye-Relaxation

Ein ideales System ohne Wechselwirkungen zwischen den dipolaren Entitäten und ohne Ladungen wird angenommen, das zum Zeitpunkt t_0 einem statischen elektrischen Feld ausgesetzt wird. Im zeitlichen Rahmen der dielektrischen Spektroskopie führen die schnellen elektronischen und ionischen Polarisationsbeiträge zu einer instantanen Polarisation $P(t_0) = P_{\infty}$. Erst im Anschluss erfolgt eine kontinuierliche Ausrichtung der Dipole entlang des elektrischen Feldes, bis eine maximale statische Polarisation P_s des Systems durch eine völlige Ausrichtung aller Dipole erreicht ist. Ein solcher idealisierter zeitabhängiger Polarisationsprozess ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Unter Vernachlässigung der Trägheit, nimmt die Polarisationsgeschwindigkeit d $\mathbf{P}(t)/dt$ mit zunehmender Polarisation P(t) ab. Nach Debye [77], kann das Polarisationsverhalten der Dipole für $t > t_0$ durch die Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{P}(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{P}_{\mathrm{s}} - \boldsymbol{P}(t)}{\tau}$$
(2.6)

ausgedrückt und mit einem exponentiellen Ansatz

$$\boldsymbol{P}(t) = \boldsymbol{P}_{\rm s} + \left(\boldsymbol{P}_{\infty} - \boldsymbol{P}_{\rm s}\right) e^{-t/\tau}$$
(2.7)

gelöst werden. Dabei stellt die *Relaxationszeit* τ die charakteristische Zeitgröße der Polarisationskurve dar. Die zeitabhängige Polarisation P(t) des Systems kann



Abbildung 2.3.: Zeitabhängige Darstellung der Orientierungspolarisation P(t) eines idealisierten Systems nach Referenz [78].

nun mit einer einseitigen Fourier- oder voll imaginären Laplace-Transformation in die frequenzabhängige Darstellung $\mathbf{P}(\omega) = \mathscr{L}_{i\omega} \{\mathbf{P}(t)\}$ überführt werden [53]. Mit Gleichung (2.3) ergibt sich so die komplexe frequenzabhängige Permittivität als

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \int_{0}^{\infty} \frac{\mathrm{d}\varepsilon(t)}{\mathrm{d}t} e^{-i\omega t} \,\mathrm{d}t \,, \qquad (2.8)$$

die mit dem exponentiellen Ansatz aus Gleichung (2.7) zu

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + \frac{\Delta \boldsymbol{\varepsilon}}{1 + i\omega\tau} \tag{2.9}$$

vereinfacht werden kann. $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\rm s} - \varepsilon_{\infty}$ entspricht dabei der Relaxationsstärke. Aus Gleichung (2.9) ergeben sich der Real- und Imaginärteil der Permittivität mit

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2 \tau^2} \tag{2.10}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta \varepsilon \,\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \,. \tag{2.11}$$

Diese werden als Debye-Gleichungen bezeichnet [79] und beschreiben die Permittivitätsantwort eines idealisierten dipolaren Materials in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ eines angelegten Wechselfeldes. $\varepsilon'(\omega)$ und $\varepsilon''(\omega)$ enthalten denselben Informationsgehalt und sind somit gemäß den Kramers-Kronig-Beziehungen [78] miteinander verknüpft. Da der messbare Frequenzbereich jedoch endlich ist, sind ihre Umrechnungen ineinander nur begrenzt durchführbar, weshalb für gewöhnlich beide Permittivitätsteile experimentell bestimmt und in separaten Spektren aufgetragen werden.

In Abbildung 2.4 ist die komplexe Permittivität einer beispielhaften Debye-Relaxation für verschiedene Temperaturen halb-logarithmisch präsentiert. Mit zunehmender Frequenz nimmt der Realteil der Permittivität stufenförmig von seinem statischen Wert ε_s auf ε_∞ ab. Der Wendepunkt dieser charakteristischen Kurve ist durch $\nu_{\text{relax}} = 1/2\pi\tau$ gekennzeichnet und geht mit einem Maximum im dielektrischen Verlust einher. Bei Frequenzen unterhalb der Peakfrequenz wächst der dielektrische Verlust proportional zu ν , während er bei Frequenzen oberhalb der Relaxationszeit reziprok mit der Frequenz abnimmt. Die Frequenzabhängigkeit



Abbildung 2.4.: Halb-logarithmische Auftragung des Real- und Imaginärteils der Permittivität $\varepsilon(\nu)$ einer schematischen Debye-Relaxation bei verschiedenen Temperaturen. Die schwarzen Kreise markieren die Wendepunkte in $\varepsilon'(\nu)$ und die Maxima in $\varepsilon''(\nu)$ bei $\nu_{\text{relax}} = 1/2\pi\tau$.

dielektrischer Daten wird oft doppelt-logarithmisch dargestellt, da die betrachteten Dynamiken über viele Dekaden variieren und in einem breiten Frequenzfenster beobachtet werden. Außerdem ermöglicht diese Art der Darstellung die visuelle Erkennung frequenzabhängiger Potenzgesetze [50]. Die Flanken des dielektrischen Verlustpeaks in der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abbildung 2.5 weisen somit eine Steigung von ± 1 auf. Des Weiteren beträgt die Halbwertsbreite des Verlustpeaks 1.14 Dekaden. Außerdem ist die Fläche unter der Verlustkurve proportional zur Amplitude der Relaxationsstufe im Realteil [78].

Temperaturabhängigkeit

Wie in Abbildung 2.4 für eine schematische Deybe-Relaxation dargestellt, ist die Relaxationszeit eine temperaturabhängige Größe. Mit ansteigender Temperatur werden dielektrische Relaxationen durch die thermische Anregung der Teilchen begünstigt, was zu einem Absinken von τ führt. Dadurch verschieben sich die spektralen Beiträge von Relaxationsprozessen zu höheren Frequenzen. Umgekehrt verlangsamen sich Relaxationen bei sinkenden Temperaturen, wodurch die Relaxationszeit zunimmt und sich die spektralen Beiträge zu niedrigeren Frequenzen verzögern. Diese Dynamik kann durch ein Teilchen in einem diskreten Mehrfachmuldenpotential für einen Dipol mit mehreren Vorzugsorientierungen simuliert werden. Die einzelnen Zustände sind durch eine Energiebarriere $E_{\rm B}$ voneinander getrennt. Bei einer Relaxation ändert das Teilchen seine Ausrichtung und wechselt seinen Zustand durch Überwindung der Energiebarriere. Im idealisierten Debye-Fall, ohne dipolare Wechselwirkung und Ladungen, ist die Wahrscheinlichkeit eines solchen Sprungs zwischen zwei Orientierungszuständen durch die thermische Energie $k_{\rm B}T$ ($k_{\rm B}$ ist die Boltzmann-Konstante) bedingt. Die Relaxationszeit sollte deshalb ein vollständig thermisch aktiviertes Verhalten aufweisen, welches mit dem Arrhenius-Gesetz [80]

$$\tau\left(T\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\rm B}}{k_{\rm B}T}\right) \tag{2.12}$$

beschrieben werden kann. Die Anklopfzeit τ_0 ergibt dabei das Hochtemperaturlimit und kann als die Zeit zwischen zwei Versuchen des Dipols, die Energiebarriere $E_{\rm B}$ zu überwinden, interpretiert werden. Bei Feststoffen liegt die Anklopffrequenz $1/\tau_0$ oft im Bereich typischer Phononenfrequenzen bei etwa 10^{12} bis 10^{14} Hz.

Neben der starken Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit zeigt sich auch bei der Relaxationsstärke ein temperaturabhängiges Verhalten. Nach der Onsager-Theorie ist im Debye-Fall entsprechend dem Curie-Gesetz $\Delta \varepsilon \sim 1/T$ mit abnehmender Temperatur eine Zunahme der Relaxationsstärke zu erwarten [53].

Relaxationsverhalten realer Systeme

Leider sind die Debye-Gleichungen für die Beschreibung des Permittivitätsspektrums der meisten realen Systeme unzureichend. In nur wenigen unterkühlten Materialien, wie Monohydroxyalkoholen [81–83], können Debye-ähnliche Relaxationen nachgewiesen werden. Stattdessen werden in den meisten Fällen verbreiterte und asymmetrische spektrale Features beobachtet [46, 53, 84–86]. Dieses Verhalten lässt sich auf die Abweichung von einer zeitlich rein exponentiellen Änderung der Polarisation zurückführen und sich physikalisch durch zwei konkurrierende, mikroskopische Modelle erklären: dem homogenen und dem heterogenen Szenario [87]. Im homogenen Szenario wird das nicht-exponentielle Verhalten den einzelnen Dipolmomenten zugeschrieben. Dabei wird, wie im Debye-Fall, davon ausgegangen, dass alle Teilchen, die zur Relaxation beitragen, dieselbe Relaxationszeit haben. Da die Antwort jedes Teilchens zeitlich nicht-exponentiellen Charakters ist, weicht auch die Antwort des gesamten Systems von einem rein exponentiellen Verhalten ab. Im heterogenen Szenario wird eine Verteilung der Relaxationszeiten angenommen, die auf Unterschiede in der mikroskopischen Umgebung eines jeden einzelnen relaxierenden Dipols zurückgeführt wird [88, 89]. Die Antwortfunktion eines solchen heterogenen Systems kann durch die Superposition mehrerer Debye-Relaxationen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten beschrieben werden. Hierfür wird eine kontinuierliche Verteilungsfunktion $q(\tau)$ verwendet, die eine modifizierten Version von Gleichung (2.8)

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta \varepsilon \int_{0}^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + i\omega\tau} \,\mathrm{d}\tau \tag{2.13}$$

mit

$$\int_0^\infty g(\tau) \,\mathrm{d}\tau = 1 \tag{2.14}$$

ergibt [90]. Das heterogene Szenario ist mittlerweile allgemein anerkannt und beschreibt intuitiv die starken lokalen Unterschiede in der Umgebung von Teilchen, insbesondere in amorphen Systemen. Viele experimentelle Ergebnisse, wie das dielektrische Lochbrennen [91], die nichtlineare dielektrische Spektroskopie [92] und die kernmagnetische Resonanz [93], belegen diese Ansicht. Leider existiert keine allgemein anerkannte theoretische Grundlage für die Form der Verteilungsfunktion, weshalb die dielektrische Relaxation weitgehend phänomenologisch beschrieben



Abbildung 2.5.: Der dielektrische Verlust $\varepsilon''(\omega\tau)$ ist für die Debye-Funktion, die Cole-Cole-Funktion ($\alpha = 0.5$), die Cole-Davidson-Funktion ($\beta = 0.5$) und die Havriliak-Negami-Funktion ($\alpha = 0.5, \beta = 0.5$) für ausgewählte Verbreiterungsparameter und gleiche Relaxationsstärke doppelt-logarithmisch in Anlehnung an Referenz [47] aufgetragen. Die Potenzgesetze beschreiben die Frequenzabhängigkeit der Peakflanken und die farbigen Kreise markieren die Maxima der dazugehörigen Peaks.

wird. Zahlreiche empirische Funktionen wurden entwickelt, um das zeitlich nichtexponentielle Verhalten durch geringfügige Modifikationen der Debye-Gleichungen im Frequenz-Raum modellieren zu können.

In der Frequenzdomäne ist die von K. S. Cole und R. H. Cole vorgestellte Erweiterung der Debye-Funktion durch die Einführung eines *Verbreiterungsparameters* $0 \le \alpha < 1$ eine der einfachsten und am weitesten verbreiterten empirischen Funktionen [94]. Die nach den zwei Forschern benannte Cole-Cole (CC) Funktion

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + \frac{\Delta \boldsymbol{\varepsilon}}{1 + \left(i\omega\tau_{\rm CC}\right)^{1-\alpha}} \tag{2.15}$$

führt, wie in Abbildung 2.5 beispielhaft für $\alpha = 0.5$ dargestellt, zu einer symmetrischen Verbreiterung der spektralen Beiträge verglichen mit einer Debye-Relaxation.

Für $\alpha = 0$, vereinfacht sich die CC-Funktion erneut zur Debye-Funktion. Die Frequenzabhängigkeit der Flanken folgt einem Potenzgesetz ~ $\nu^{\pm(1-\alpha)}$, das in doppelt-logarithmischer Darstellung eine Steigung $\pm(1-\alpha)$ ergibt. Da die Realxationsstärke aller Kurven in Abbildung 2.5 gleich angenommen wurde, müssen auch deren jeweilige Flächen unter den Verlustkurven übereinstimmen. Um die Verbreiterung der CC-Kurve auszugleichen, nimmt deswegen die Peakhöhe ab. Viele reale dielektrische Relaxationen, insbesondere in glasbildenden Flüssigkeiten [47], weisen jedoch eine asymmetrische Verbreiterung der spektralen Permittivitätsbeiträge auf. Relaxationen dieser Art werden häufig mit der ebenfalls empirischen Cole-Davidson (CD) Funktion [95, 96]

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon}{\left(1 + i\omega\tau_{\rm CD}\right)^{\beta}} \tag{2.16}$$

beschrieben. Der Asymmetrieparameter $0 < \beta \leq 1$ erweitert lediglich den Teil der Permittivitätskurve, der bei Frequenzen oberhalb der Peakfrequenz $\nu > \nu_{\text{relax}}$ liegt. Dadurch sinkt die Frequenzabhängigkeit an der rechten Flanke des dielektrischen Verlustes, wie in Abbildung 2.5 für $\beta = 0.5$ dargestellt, die nun einem Potenzgesetz $\sim \nu^{-\beta}$ folgt. In doppelt-logarithmischer Auftragung nimmt der dielektrische Verlust daher mit Steigung $-\beta$ ab. Die linke Flanke des Verlustpeaks behält wie beim Debye-Fall ihre direkte Proportionalität zur Frequenz. Wie bei der CC-Funktion nimmt die Höhe des Peaks aufgrund der Verbreiterung ab, jedoch nicht im gleichen Maße, da lediglich die rechte Flanke von ihr betroffen ist. Durch eine geeignete Wahl des Asymmetrieparameters $\beta = 1$ kann auch die Debye-Funktion wiederhergestellt werden. Wie im CC-Fall für den Verbreiterungsparamter α kann auch der Asymmetrieparameter β als ein Maß für die Ausprägung der Heterogenität interpretiert werden.

Beide Arten der Verbreiterung lassen sich in einer gemeinsamen Funktion, der Havriliak-Negami (HN) Funktion [97]

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau_{\rm HN})^{1-\alpha_{\rm HN}}\right]^{\beta_{\rm HN}}}$$
(2.17)

kombinieren und als Sonderformen derselben (CC: $\beta_{\text{HN}} = 1$, CD: $\alpha_{\text{HN}} = 0$) wiederfinden. Die HN-Funktion erlaubt es, die Frequenzabhängigkeit der linken und der rechten Flanke des dielektrischen Verlustpeaks individuell zu variieren. In Abbildung 2.5 ist eine exemplarische HN-Verlustkurve für $\alpha = \beta = 0.5$ eingezeichnet. In doppelt-logarithmischer Darstellung kann die Steigung der linken Flanke des Peaks mit $(1 - \alpha)$ und die der rechten Flanke mit $[\beta(1 - \alpha)]$ angenähert werden. Da die HN-Funktion, verglichen mit der CC- oder der CD-Gleichung, einen zusätzlichen freien Parameter verwendet, wird die HN-Funktion nur in dem Fall verwendet, wenn sowohl mit der CC- als auch der CD-Funktion keine ausreichend gute Kurvenbeschreibung erzielt werden kann.

Wie in Abbildung 2.5 hervorgehoben, können lediglich symmetrische Funktionen (Debye, CC) das Maximum des Verlustpeaks direkt über die Relaxationszeit τ beschreiben. Bei Funktionen, die einer asymmetrischen Verteilungsfunktion $g(\tau)$ zugrunde liegen (CD, HN mit $\beta < 1$), liegt das Verlustmaximum nicht mehr bei $\omega \tau$, sondern ist zu höheren Frequenzen hin verschoben. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Relaxationsverteilungsfunktionen zu gewährleisten, wird häufig der Mittelwert

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty g(\tau_{\mathbf{x}}) \, \tau_{\mathbf{x}} \, \mathrm{d}\tau_{\mathbf{x}} = 1$$
 (2.18)

als Bezugsgröße herangezogen [98]. Bei Debye- und CC-Funktionen gilt die triviale Beziehung $\langle \tau \rangle = \tau_{\text{Debye}} = \tau_{\text{CC}}$. Im CD-Fall, ergibt sich der Mittelwert in guter Annäherung mit $\langle \tau \rangle = \beta \tau_{\text{CD}}$ [98, 99]. Für die HN-Funktion ist Gleichung (2.18) dagegen analytisch nicht zugänglich, weshalb in diesem Fall auf die mathematisch bestimmbare Relaxationszeit des Verlustmaximums [100, 101]

$$\tau_{\max} = \tau_{\text{HN}} \left\{ \frac{\sin\left[\frac{\pi \left(1 - \alpha_{\text{HN}}\right)\beta_{\text{HN}}}{2\left(\beta_{\text{HN}} + 1\right)}\right]}{\sin\left[\frac{\pi \left(1 - \alpha_{\text{HN}}\right)}{2\left(\beta_{\text{HN}} + 1\right)}\right]} \right\}^{1/(1 - \alpha_{\text{HN}})}$$
(2.19)

mit entsprechender Peakfrequenz $\nu_{\text{max}} = 1/2\pi \tau_{\text{max}}$ zurückgegriffen wird. Analog kann die Peakfrequenz des Verlustmaximums für den CC- und angenähert für den CD-Fall über den Mittelwert bestimmt werden.

In der Zeitdomäne existieren ebenfalls Formalismen, die den nicht-exponentiellen Verlauf der dipolaren Polarisation beschreiben. Der geläufigste ist auf Kohlrausch [102], Williams und Watts [103] (KWW) zurückzuführen und wurde ursprünglich phänomenologisch eingeführt, um die Zeitabhängigkeit der Polarisation eines Kondensators akkurat beschreiben zu können. Die KWW-Gleichung

$$\boldsymbol{P}(t) = \boldsymbol{P}_{s} + (\boldsymbol{P}_{\infty} - \boldsymbol{P}_{s}) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}\right]$$
(2.20)

erweitert Gleichung (2.7) um den KWW-Verbreiterungsparameter $0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1$, der zu einer asymmetrischen Verbreiterung des Polarisationssignals führt. Im Frequenzbereich ist es nicht möglich, einen allgemeinen geschlossenen Ausdruck für die KWW-Gleichung zu formulieren [53], jedoch lässt sich die Fourier-Transformation mit numerischen Mitteln durchführen, weshalb es durchaus auch Fits mit der KWW-Gleichung in der Frequenzdomäne gibt. Allerdings wird bei der Auswertung dielektrischer Spektren dennoch häufig auf die leichter zugänglichen, bereits eingeführten empirischen Gleichungen zurückgegriffen.

2.1.4. Ionische Leitfähigkeit

Die elektrische und/oder ionische Leitfähigkeit beschreibt die Fähigkeit eines Materials, Ladungsträger zu transportieren und stellt eine zentrale Messgröße in elektrochemischen Anwendungen, wie Energiespeichern, dar [104, 105]. DESs gehören zur Klasse der Elektrolyte, deren Ladungstransport durch die translatorische Bewegung mobiler Ionen erfolgt. Im Gegensatz zu Elektronenleitern wie Metallen wird die Leitfähigkeit von DESs nicht durch eine Bandstruktur mit diskreten Energieniveaus bestimmt, da quantenmechanische Effekte bei den wesentlich schwereren Ionen nur eine untergeordnete Rolle spielen. Vielmehr beruht ihre Leitfähigkeit, wie bei den meisten Flüssigkeiten und amorphen Festkörpern, auf dem Massentransport von Ionen durch das Netzwerk des Materials. Die Diffusion von Ionen ist ein zufälliger Prozess, der erst durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes eine Vorzugsrichtung erhält und zu einem Stromfluss führt. Dieser Prozess ist ein komplexes Thema und bis heute nicht vollständig abschließend erforscht, weshalb auch keine allgemein anerkannte, universelle Theorie zur Ionenleitung existiert [106, 107]. Das derzeitige Verständnis des Ionentrasports basiert zu großen Teilen auf phänomenologischen Beobachtungen, die oft Korrelationen zwischen verschiedenen physikalischen Größen zeigen und auf der Kopplung von Dynamiken unterschiedlicher Teilchen beruhen. Im Folgenden werden zunächst die Grundlagen des Ionentransports in flüssigen und amorphen Materialien für den Fall eines statischen elektrischen Feldes diskutiert. Anschließend werden phänomenologische Beobachtungen, die unterschiedlichen möglichen Kopplung von Dynamiken und relevante Fälle der Entkopplung sowie einige wichtige Theorien zur Ionenleitfähigkeit im Wechselfeld behandelt.

DC Leitfähigkeit

Die Grundlage dieses Kapitels beruht in Teilen auf den Referenzen [76, 108–114]. In einem statischen elektrischen Feld \vec{E} wirkt auf ein Teilchen mit der Ladung qdie Kraft $\vec{F} = q \vec{E}$. Diese Kraft führt bei positiv geladenen Teilchen zu einem Ladungstransport in Richtung des Feldes und bei negativ geladenen Teilchen entgegen der Feldrichtung mit jeweiliger mittlerer Driftgeschwindigkeit $\vec{v}_{\rm D}$. Gemäß dem Ohmschen Gesetz $\sigma_{\rm dc} = \vec{j}/\vec{E}$ definiert die effektive Stromdichte $\vec{j} = \vec{j}_+ + \vec{j}_$ entlang des Feldes die elektrische Leitfähigkeit $\sigma_{\rm dc}$. Diese wird auch als Gleichstromleitfähigkeit oder dc (*direct current*) Leitfähigkeit bezeichnet und ist ein Maß für die langreichweitige Beweglichkeit der mobilen, verfügbaren Ladungsträger im Material. Materialien bestehen häufig aus verschiedenen Arten von Ladungsträgern i, wobei sich die Materialleitfähigkeit als Summe der partiellen Leitfähigkeiten λ_i der unterschiedlichen Ladungsträgerspezies auffassen lässt. Insgesamt ergibt sich die Gleichstromleitfähigkeit aus

$$\sigma_{\rm dc} = q \, n \, \mu \tag{2.21}$$

und ist proportional zur Konzentration der mobilen Ladungsträger pro Volumen n, ihrer Ladung q und ihrer Ladungsträgermobilität μ , die in der Elektrodynamik über $\mu = v_{\rm D}^2 / \vec{E}$ für ein Feld der Stärke 1 V/ cm [115] definiert ist. Die Mobilität beschreibt die Fähigkeit von Teilchen, sich in ihrer mikroskopischen Umgebung zu bewegen.

Rein mechanisch betrachtet, ist die Beweglichkeit von Atomen und Ionen in einem viskosen Kontinuum durch Reibungskräfte, die auf das Teilchen in Bewegung wir-

ken, begrenzt. Wird das Teilchen dabei von einer konstanten Kraft \vec{F} getrieben, so erreicht das Teilchen eine stationäre Geschwindigkeit \vec{v} , die über die mechanische Beweglichkeit μ_{mech} des Teilchens mit $\vec{F} = \mu_{\text{mech}} \vec{v}$ festgelegt ist. Mithilfe des Stokeschen Gesetzes [116] lässt sich die mechanische Beweglichkeit eines ungeladenen, kugelförmigen Teilchens mit einem hydrodynamischen Radius r [117] mit

$$\mu_{\rm mech} = \frac{1}{6\pi\eta r} \tag{2.22}$$

in Abhängigkeit von der Viskosität η des Mediums beschreiben. Die Mobilität von Teilchen skaliert somit invers proportional mit ihrer Größe. Neben der geometrischen Abhängigkeit, weist die Bewegungsfreiheit von Teilchen auch eine starke Temperaturabhängigkeit auf, die über den Diffusionskoeffizienten D ausgedrückt wird. Die sogenannte Einstein-Smoluchowski-Beziehung [110, 118]

$$D = \mu_{\rm mech} \, k_{\rm B} \, T \tag{2.23}$$

verknüpft den Diffusionskoeffizienten über die thermische Energie $k_{\rm B}T$ mit der mechanischen Beweglichkeit eines Teilchen und gilt für den klassischen Fall. Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.22) leiteten so A. Einstein [119] und W. Sutherland [120] unabhängig voneinander die sogenannte *Stokes-Einstein(-Sutherland)-Gleichung* (SE-Gleichung) her, die den Diffusionskoeffizienten für die statistische, translatorische Bewegung von sphärischen Teilchen in Abhängigkeit von der Temperatur und Viskosität setzt:

$$D_{\rm trans} = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta r} \,. \tag{2.24}$$

Die SE-Gleichung beschreibt, dass kleinere Teilchen auf dem Weg durch ein Medium auf weniger Widerstand treffen und so leichter durch den Raum diffundieren können, als größere.

In kristallinen Ionenleitern hängt die Beweglichkeit der Ionen wesentlich von der Zusammensetzung des Materials ab, da der Ionentransport durch Sprünge zwischen unterschiedlichen Gitterplätzen eines starren, periodischen Kristallgitters erfolgt. In



Abbildung 2.6.: Ionendiffusion in einer ungeordneten Potentiallandschaft entlang einer willkürlichen Koordinate ohne (a) und unter Einfluss (b) eines externen elektrischen Feldes E in Anlehnung an Referenz [122].

Flüssigkeiten und ungeordneter Materie hingegen lokalisieren sich die Ladungsträger an Positionen, die die Minima einer ungleichmäßigen und in ihrer Amplitude unregelmäßigen Potentiallandschaft darstellen. Ohne ein angelegtes elektrisches Feld oder einen Konzentrationsgradienten hüpfen die Ladungsträger lediglich zu einem beliebigen nächstgelegenen Potentialtief, wenn sie die Energiebarriere überwinden oder, im Falle leichter Teilchen wie Elektronen, quantenmechanisch durchtunneln können [121]. Da die Richtung der Sprünge zufällig ist, ergibt sich auch kein Netto-Teilchenfluss. Erst durch ein äußeres elektrisches Feld entsteht eine bevorzugte Sprungrichtung und ein Teilchenstrom fließt, wie in Abbildung 2.6 für Ionen dargestellt. Da diese Art des Ladungstransports durch Sprünge erfolgt, wird sie als *Hüpfleitung* [76, 122, 123] bezeichnet. Die Häufigkeit eines Sprungs ist stark temperaturabhängig (in vielen Fällen sogar rein thermisch aktiviert) und kann für eine Ladungsträgerspezies *i* durch den Diffusionskoeffiezienten D_i beschrieben werden. In Elektrolyten kann die Ionendiffusion D_{ion} über die Nernst-Einstein-Gleichung (NE-Gleichung) [115, 117, 124]

$$D_{\rm ion} = \frac{\sigma_{\rm dc} k_{\rm B} T}{n_{\rm ion} q_{\rm ion}^2} \tag{2.25}$$

mit der Gleichstromleitfähigkeit verknüpft werden. $n_{\rm ion}$ ist die Anzahl und $q_{\rm ion}$ die Ladung der Ionen. Die NE-Gleichung ergibt sich aus der Einstein-Smoluchowski-Beziehung (2.23) und Gleichung (2.21), da die Ladungsträgermobilität aus der Elektrodynamik über $\mu = q \mu_{\rm mech}$ mit der mechanischen Beweglichkeit in Verbindung steht. Alternativ lässt sich der Diffusionskoeffizient auch über die Sprunglänge λ und Hüpfrate $\nu_{\rm ion}$ der Ionen anhand $D_{\rm ion} = \lambda^2/2\tau_{\rm ion}$ bestimmen [76]. Dabei ist $\tau_{\rm ion} = 1/2\pi\nu_{\rm ion}$ die charakteristische Zeit der Hüpfrate.

Bei einer rein thermisch aktivierten Hüpfleitung, wie in vielen ungeordneten Systemen [76, 106, 124, 125], folgt die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit einem Arrhenius-Gesetz

$$\sigma_{\rm dc}\left(T\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{\rm B}}{k_{\rm B}T}\right) \,. \tag{2.26}$$

Dabei stellt σ_0 einen Vorfaktor dar und $E_{\rm B}$ die Energiebarriere zwischen zwei Energieminima in der Potentiallandschaft, die auch als Aktivierungsenergie bezeichnet wird. In einigen Modellen lässt sich der Ausdruck in Formel (2.26) mit einem zusätzlichen 1/*T*-Vorfaktor herleiten [126]. Da das exponentielle Wachstum im Vergleich zu diesem Vorfaktor viel stärker ins Gewicht fällt und nur bei extrem großen Temperaturbereichen eine messbare Auswirkung auf die Gleichstromleitfähigkeit hat, wird dieser für gewöhnlich vernachlässigt. In glasbildenden Ionenleitern, kann der Ionentransportmechanismus nur bei Temperaturen unterhalb von $T_{\rm g}$ mit dem Arrhenius-Gesetz (2.26) beschrieben werden. Wie im Kapitel 2.2 weiter ausgeführt, ist die Aktivierungsenergie oberhalb von $T_{\rm g}$ temperaturabhängig, sodass die Leitfähigkeit fast immer mit abnehmender $E_{\rm B}$ zunimmt. Da σ_0 kaum von der Temperatur abhängig ist, wird die Temperaturabhängigkeit des Ionentransports somit in erster Linie durch die Änderung der Aktivierungsenergie bestimmt [106].

Kopplungseffekte

Unter der Annahme, dass die Beweglichkeit der Ionen lediglich durch den viskosen Widerstand der umgebenden Moleküle bestimmt wird [127], lässt sich aus der Kombination der NE- und SE-Gleichungen $(D_{\rm ion} \sim D_{\rm trans})$ [117] eine indirekte Proportionalität zwischen der dc Leitfähigkeit und der Viskosität $\sigma_{\rm dc} \sim \eta^{-1}$ feststellen. Dieses simple hydrodynamische Szenario kann tatsächlich in vielen einfachen ionenleitenden Flüssigkeiten beobachtet werden [128, 129] und mit dem temperaturabhängigen, konstanten Produkt aus der molaren Leitfähigkeit Λ und der Viskosität η mittels der empirischen Walden-Regel [130], die durch

$$\Lambda \eta = \text{const.} \tag{2.27}$$

definiert ist, charakterisiert werden. Dabei beschreibt Λ die Leitfähigkeit pro 1 mol Ladung [131] und ergibt sich aus $\Lambda = \sigma_{\rm dc}/c_{\rm ion}$. Die molare, ionische Stoffmengenkonzentration c_{ion} ergibt sich aus dem Quotienten aus der Stoffmenge der Ionen n_{ion} und dem Gesamtvolumen V des Elektrolyts $c_{\rm ion} = n_{\rm ion}/V$ [132]. Insbesondere für große, schwach koordinierte Ionen gilt die Walden-Regel zuverlässig in unterschiedlichen Lösungsmitteln [133, 134] und ergibt in einer sogennanten Walden-Darstellung [131, 135] von $\log_{10}(\Lambda)$ gegen $\log_{10}(\eta^{-1})$ eine gerade Linie mit Steigung 1. In Abbildung 2.7 sind einige Beispiele aus der Literatur dargestellt, die der Walden-Regel folgen. Da diese Regelung ursprünglich für Ionen in polaren Flüssigkeiten konzipiert worden ist [130], sollte sie auch für DESs gelten. Leider ist das nicht immer der Fall, wie eine Reihe jüngster Untersuchungen zeigt [43, 109, 136–138]. Wie einige ILs [139, 140], weisen viele Materialien eine Steigung < 1 in der Walden-Darstellung auf (wie auch in Abbildung 2.7 präsentiert), was eine Entkopplung des Ionentransports von der Viskosität des Mediums kennzeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der zwei Dynamiken ist somit unterschiedlich. Insbesondere super-ionische Gläser [141] und kristalline Systeme [142–144] sowie Elektrolyte mit kleinen Ionen [127] weichen stark von der Walden-Regel ab. Diese Abweichung wird mit der Einführung eines Exponenten $0 < \xi \leq 1$ charakterisiert, welcher inverse proportional zum Logarithmus des Entkopplungsindexes $R_{\tau} = \tau_{\rm s}/\tau_{\sigma}$ ist [131, 145, 146]. Dabei stellen $\tau_{\rm s}$ und τ_{σ} jeweils die strukturelle und die Leitfähigkeitsrelaxation dar, auf die im weiteren Verlauf dieses Kapitels näher eingegangen wird. Sowohl der Entkopplungsindex R_{τ} , als auch der Exponent ξ stellen wichtige Größen für die Eignung super-ionischer Materialien für elektrochemische Anwendungen dar [131, 141] und sind dadurch auch ein Maß für deren Eignung als Elektrolyt. Mit der Einführung von ξ kann die Beziehung zwischen der Ionenmobilität und Viskosität in den meisten Flüssigkeiten adäquat mit der modifizierten *fraktionellen Walden-Regel* [131, 134]

$$\Lambda \eta^{\xi} = \text{const.} \tag{2.28}$$

beschrieben werden. Insbesondere in Elektrolyten ist eine Entkopplung wünschenswert, da die Leitfähigkeit in Gläsern im hoch-viskosen Bereich nahe der Glasübergangstemperatur höhere Werte annehmen kann, als sie bei vollständiger Kopplung an die Viskosität erreichen könnte [135]. In einer Walden-Darstellung der Daten kann das Ausmaß der Entkopplung anschaulich ermittelt werden, da der Exponent ξ der Geradensteigung entspricht.

Neben der Möglichkeit, die Validität der Walden-Regel zu prüfen, ist die Walden-Darstellung auch ein bewährtes Mittel, Elektrolyte anhand der Verfügbarkeit und Mobilität ihrer Ionen, die auch als Ionizität bekannt ist, zu klassifizieren [135, 139, 147–151]. Als Referenz wird die "ideale" Walden-Linie herangezogen. Diese geht von einer völligen Beteiligung aller Ionen an der Leitfähigkeit ohne gegenseitige Wechselwirkung aus und folgt somit der Walden-Regel (2.27). Da die Ionen eines stark verdünnten Salzes dissoziiert vorliegen und nur vernachlässigbar wenig miteinander interagieren, wird eine 0.01 M KCl Lösung bei 25 °C als vertikaler Referenzpunkt für die ideale Walden Linie herangezogen [136, 139]. Nach Angell [131] lassen sich ionenleitende Flüssigkeiten und Gläser in drei Kategorien einteilen. Materialien wie $Rb_2Na_2(NO_3)_5$ [152] und in guter Näherung DMAHSO₄ [153] weisen ideales Walden-Verhalten, auf, da ihre Daten in der Walden-Darstellung von Abbildung 2.7 nahe der idealen Walden-Linie liegen. Sie können oft in guter Näherung mit der Walden-Regel charakterisiert werden und sind gute Ionenleiter. Materialien in der unteren rechten Hälfte der Walden-Darstellung, weit unterhalb der Idealitätslinie, wie 30GdmSCN-70GdmFm [150] und [Azep][CF₃COO] [154], werden als schwache Ionenleiter bewertet, da sie für eine gegebene Fluidität eine deutlich schlechtere Leitfähigkeit aufweisen als ideale Walden-Leiter. Eine geringe Ionizität kann mit



Abbildung 2.7.: Walden-Darstellung einiger ausgewählter Ionenleiter aus der Literatur [150, 152–154]. Die gestrichelte Linie mit Steigung 1 stellt die ideale Walden-Linie dar, die vertikal an eine 0.01 M KCl Lösung bei 25 °C angepasst ist [136, 139]. Die ideale Walden-Linie stellt die vollständige Kopplung des Ionentransports an die Viskosität und die vollständige Beteiligung aller Ionen an der Leitfähigkeit mit gleicher Mobilität für alle Ionensorten dar.

vielen Effekten assoziiert werden. Sie kann von starken Coulombwechselwirkung zwischen Kationen und Anionen, ihrer Aggregation, der Bildung von Ionenpaaren, Solvatisierungseffekten, einer geringen Mobilität (insbesondere bei Ionen mit großen Ionenradien) oder einer Kombination verschiedener Effekte stammen [155–157]. Im Gegensatz zu schwachen Ionenleitern befinden sich Materialien wie CuCl [152], 35AgCl-45AgI-20CsC [153] und 98 % hydratisierte Phosphorsäure (H₃PO₄) [150] in der oberen linken Hälfte der Walden-Darstellung. Sie zeigen ein super-ionisches Verhalten, da sie bei niedrigen Temperaturen und hohen Viskositäten eine hohe Leitfähigkeit aufweisen und oft über besondere Ladungstransportmechanismen, wie den protischen Grotthuss-Mechanismus [158], verfügen. Aus diesem Grund sind sie für die Anwendung als Batterieelektrolyte von besonderem Interesse [159].

Ahnlich dem translatorischen Diffusionskoeffiezienten D_{trans} kann aus dem Drehmoment, das auf ein rotierendes sphärisches Teilchen mit einem hydrodynamischen Radius r wirkt, die mechanische Mobilität μ_{mech} und mit Gleichung (2.23) der rotatorische Diffusionskoeffizient D_{rot} berechnet werden. Die *Debye-Stokes-Einstein-Gleichung* (DSE-Gleichung) [117, 160]

$$D_{\rm rot} = \frac{k_{\rm B}T}{8\pi\eta r^3} = \frac{1}{2\tau_{\rm rot}}\,,$$
 (2.29)

die in der Literatur auch manchmal als Stokes-Einstein-Debye-Gleichung bezeichnet wird [88], beschreibt die Gleichgewichtsfluktuationen eines Debyeschen Dipols in einem viskosen Medium und setzt die charakteristische Rotationszeit $\tau_{\rm rot}$ in Verbindung mit der Viskosität. Sowohl die DSE-Gleichung als auch die SE-Gleichung (2.24) beschreiben das Verhalten von Flüssigkeiten bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ($T \gg T_{\rm g}$) meist zuverlässig und gelten daher gut etabliert [161]. Geht man von der Annahme aus, dass die Walden-Regel (2.27) erfüllt ist und die Anzahl der Ladungsträger konstant bleibt, so ergibt sich eine indirekte Kopplung des dc Widerstands und der dipolaren Relaxation über die Viskosität [162]

$$\tau_{\rm rot}(T) T \sim \rho_{\rm dc}(T) \,. \tag{2.30}$$

Da eine Temperaturänderung von wenigen Grad in der Nähe des Glasübergangs zu einer Änderung von mehreren Größenordnungen in $\tau_{\rm rot}(T)$ und $\rho_{\rm dc}(T)$ führt, kann der Vorfaktor T in diesem Fall vernachlässigt werden [162, 163], so dass sich

$$\tau_{\rm rot}(T) \sim \rho_{\rm dc}(T) \tag{2.31}$$

ergibt. Diese Kopplung der translatorischen ionischen und der dipolaren rotatorischen Dynamiken wird in der Literatur als *Debye-Stokes-Einstein-Beziehung* (DSE-
Beziehung) bezeichnet [162–164], was jedoch angesichts Gleichung (2.29) irreführend sein kann. Die DSE-Beziehung erlaubt die Prüfung der gegenseitigen Einflussnahme der ionischen und dipolaren Dynamiken, deren simultane Messung mit der DS möglich ist.

Der Einfluss rotatorischer Prozesse auf die translatorische Bewegung von Ionen wird nur in den seltensten Fällen berücksichtigt [165–167]. Ein prominentes Beispiel sind ionisch leitende plastische Kristalle: In der plastischen Phase sind die molekularen Massenzentren der Matrix-Moleküle auf periodisch angeordneten Gitterplätzen positioniert, jedoch in Bezug auf ihre Orientierungsfreiheitsgrade dynamisch ungeordnet [168]. Mit einem Übergang in die plastischen Phase wird in vielen plastischen Kristallen ein Anstieg in der Leitfähigkeit verzeichnet, der auf eine starke Kopplung der Ionendiffusion mit der rotatorischen Beweglichkeit der Matrix-Moleküle zurückgeführt wird [13, 167, 169–172]. Ionenmobilitäten, die auf diese Art mit molekularen Rotationsbewegungen gekoppelt sind, werden in der Literatur auch als Indikator für einen Drehtür- oder Schaufelradmechanismus gewertet [11, 170, 173]. In der Literatur werden beide Begriffe häufig synonym verwendet und bezeichnen die Öffnung neuer Diffusionspfade für den Ionenstrom durch die thermisch bedingte Drehung molekularer Rotoren. Die aktive Förderung des Ionentransports, mit welchem der Schaufelradmechanismus manchmal in Verbindung gebracht wird [170], stellt einen attraktiven, jedoch kontrovers diskutierten Ansatz dar, der an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt wird. In der Tat weisen einige ILs einen Drehtürmechanismus auf, der sich in einer Kopplung der Gleichstromleitfähigkeit an die Dipolrelaxationszeit, aber nicht an die Viskosität äußert [174–176]. Demnach übersteigt die Ionentranslation die translatorische Mobilität der ungeladenen, aber ebenfalls mobilen Teilchen. Dieses Entkopplungsphänomen kann in einer doppelt-logarithmischen gemeinsamen Auftragung des Gleichstromwiderstands, der dipolaren Relaxationszeit und der Viskosität über dieselbe Anzahl an Dekaden gegen die inverse Temperatur offenbart werden [43]. Die unterschiedlichen Datensätze werden bei hohen Temperaturen aufeinander skaliert, wo die Entkopplung am wenigsten ausgeprägt sein sollte, sodass Tieftemperatur-Entkopplungsphänomene zu Tage treten können. In einer doppelt-logarithmischen Auftagung des de Widerstands gegen die mittlere dipolare Relaxationszeit kann ein linearer Anstieg mit

Steigung eins auf eine direkte Proportionalität von ρ_{dc} und $\langle \tau \rangle$ hinweisen, schließt aber eine indirekte Kopplung über die Viskosität mit der Walden-Regel (2.27) und der DSE-Gleichung (2.29) nicht aus. Erst durch ergänzende rheologische Untersuchungen oder Kernspinresonanzspektroskopie-Experimente können die mikroskopischen Ursachen von möglichen Entkopplungseffekten abschließend geklärt werden.

AC Leitfähigkeit

Fluktuiert die Richtung eines angelegten Wechselfeldes ausreichend schnell, so verursacht die Hüpfleitung einen Blindstrom, der zu einem frequenzabhängigen imaginären Leitfähigkeitsbeitrag führt. Infolgedessen ist die Leitfähigkeit eine komplexe Größe, die nach Abbildung 2.1 über den Ausdruck

$$\boldsymbol{\sigma}(\omega) = i\omega\varepsilon_0\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) + i\omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega)$$
$$= \boldsymbol{\sigma}'(\omega) + i\boldsymbol{\sigma}''(\omega)$$
(2.32)

mit der dielektrischen Funktion verbunden ist. Der dielektrische Verlust ist mit dem Realteil der Leitfähigkeit verknüpft und beinhaltet somit die gleiche Information. Nichtsdestotrotz sind beide Darstellungsweisen sinnvoll, um unterschiedliche Beiträge im dielektrischen Spektrum hervorzuheben. In Abbildung 2.8 sind die spektralen Beiträge der Gleichstromleitfähigkeit und einer dipolaren Debye-Relaxation eines hypothetischen Systems für drei unterschiedliche Temperaturen in $\varepsilon''(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ dargestellt. Die Auftragung ist doppeltlogarithmisch, um Potenzgesetze einfacher verdeutlichen zu können. Im dielektrischen Verlust trägt die de Leitfähigkeit bei niedrigen Frequenzen mit einem Beitrag $\varepsilon_{dc}'(\omega) = \sigma_{dc}/\omega\varepsilon_0$ zum Spektrum bei. Erst bei höheren Anregungsfrequenzen ergänzt die Dipolrelaxation das Spektrum additiv um ihren charakteristischen dielektrischen Beitrag. Durch diese Art der spektralen Auftragung können Relaxationsprozesse veranschaulicht und ihre Peakfrequenzen visuell abgeschätzt werden. Im Gegensatz dazu kann die Gleichstromleitfähigkeit bei der spektralen Auftragung des Realteils der Leitfähigkeit leicht ermittelt werden, da sie frequenzunabhängig zu $\sigma'(\nu)$ beiträgt. Bei höheren Frequenzen wird das σ_{dc} -Plateau von dipolaren Relaxationsbeiträgen überlagert, die auf die relative Verschiebung



Abbildung 2.8.: Eine doppelt-logarithmische frequenzabhängige Auftragung des dielektrischen Verlustes $\varepsilon''(\nu)$ und des Realteils der Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ eines exemplarischen elektrisch leitenden Systems mit dipolaren Konstituenten für drei verschiedene Temperaturen. Bei niedrigen Frequenzen trägt die Gleichstromleitfähigkeit mit einem Beitrag $\sim \nu^{-1}$ zu $\varepsilon''(\nu)$ und mit einem konstanten Wert zu $\sigma'(\nu)$ bei. Bei höheren Frequenzen dominiert der dipolare Beitrag die Spektren und führt zu einen Peak in $\varepsilon''(\nu)$, der einen stufenförmigen Anstieg im Realteil des Leitfähigkeitsspektrums ergibt.

von Ladungen durch die Rotation der Dipole zurückgeführt werden können. Im Debye-Fall führt die dipolare Relaxation zu einem stufenförmigen Anstieg in $\sigma'(\nu)$, der in ein Plateau übergeht. Da die Gleichstromleitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt, verschiebt sich das σ_{dc} -Plateau mit ansteigender Temperatur zu höheren Werten. Entsprechend verschiebt sich auch sein spektraler Beitrag zum dielektrischen Verlust zu höheren Frequenzen. In realen Systemen ist der dielektrische Beitrag der Dipolrotation durch eine Verteilung der Relaxationszeiten verbreitert, sodass ihr $\sigma'(\nu)$ -Beitrag bei hohen Frequenzen kein Plateau erreicht, sondern weiter ansteigt.

Eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Frequenz kann aber auch in einer Vielzahl unterschiedlicher flüssiger und amorpher Hüpfleiter ohne permanente Dipole beobachtet werden [122, 125, 177–179]. In der Tat zeigen die meisten ungeordneten Systeme einen frequenzabhängigen Anstieg in $\sigma'(\nu)$, der als *ac* (alternating current) *Leitfähigkeit* bezeichnet wird und für gewöhnlich bis zu Phonenfrequenzen ($\leq 100 \text{ GHz}$) beobachtet werden kann [76, 125, 180]. Phänomenologisch kann dieses Verhalten mit der *universellen dielektrischen Antwort* (Universal Dielectric Response, UDR)

$$\sigma'(\nu) = \sigma_{\rm dc} + \sigma_0 \nu^s \tag{2.33}$$

$$\sigma''(\nu) = \tan\left(\frac{\pi s}{2}\right)\sigma_0\nu^s \tag{2.34}$$

beschrieben werden [177, 181]. Laut Jonscher ergänzt die ac Leitfähigkeit die Gleichstromleitfähigkeit bei hohen Frequenzen somit um einen σ' -Beitrag $\sim \nu^s$, was im σ' -Spektrum in Abbildung 2.10 (c) für drei unterschiedliche Temperaturen exemplarisch dargestellt ist. Der Exponent 0 < s < 1 ist frequenzunabhängig und weist, wie der empirische Vorfaktor σ_0 , lediglich eine schwache Temperaturabhängigkeit auf. Der UDR gilt als allgemein gültig für ungeordnete Leiter, da sie auf einer umfangreichen Menge an experimentellen Daten basiert.[177].

Wie in Abbildung 2.9 für zwei unterschiedliche Frequenzen ($\nu_1 < \nu_2$) schematisch dargestellt, kann der Anstieg der Leitfähigkeit bei steigenden Anregungsfrequenzen qualitativ durch die Betrachtung von Ladungsträgern in einer ungeordneten Potentiallandschaft auf mikroskopischer Skala erklärt werden. Bei niedrigen Frequenzen haben die Ladungsträger eine große mittlere Weglänge. Dadurch ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass sie während des Diffusionsprozesses auf hohe Potentialbarrieren treffen, die die Translation von Ionen behindern. Die Ionenbewegung kann dann in grober Näherung durch das Random-Walk-Modell charakterisiert werden, was zu einem langreichweitigen Ladungstransport führt [122, 182]. Mit zunehmenden Frequenzen hingegen sinkt die mittlere zurückgelegte Distanz der



Abbildung 2.9.: Vereinfachte Darstellung der Hüpfleitung in einer ungeordneten Potentiallandschaft in Anlehnung an Referenz [76]. Die Pfeile symbolisieren mögliche Diffusionspfade der mobilen Ladungsträger unter dem Einfluss eines elektrischen Wechselfeldes $E(\nu)$ bei niedrigen (a) und hohen (b) Anregungsfrequenzen ($\nu_1 < \nu_2$).

Ladungsträger und die Wahrscheinlichkeit, auf unüberwindbare Energiebarrieren zu treffen, nimmt ab. Dadurch erhöht sich die Mobilität der Ladungsträger, wodurch ein dispersiver Beitrag zur Leitfähigkeit entsteht. Die Übergangsfrequenz $\nu_{\rm UDR}$, die das Einsetzen der ac Leitfähigkeit bei $\sigma'(\nu_{\rm UDR}) = 2\sigma_{\rm dc}$ [183] kennzeichnet, kann durch eine alternative Darstellung von Gleichung (2.33),

$$\sigma'(\nu) = \sigma_{\rm dc} \left[1 + \left(\frac{\nu}{\nu_{\rm UDR}} \right)^s \right] \,, \tag{2.35}$$

eingeführt werden [76, 184]. mithilfe der Übergangsfrequenz $\nu_{\text{UDR}} = (\sigma_{\text{dc}}/\sigma_0)^{1/s}$ kann daraufhin die Hüpfrate der Ionen $\tau_{\text{UDR}} = 1/2\pi\nu_{\text{UDR}}$ abgeschätzt werden [76].

Während die de Leitfähigkeit keinen Anteil an $\varepsilon'(\nu)$ hat, trägt die ac Leitfähigkeit mit einem Beitrag ~ ν^{s-1} zum Realteil der dielektrischen Funktion bei [185]. Wie das ε' -Spektrum in Abbildung 2.10 (a) jedoch zeigt, sättigt sich die Steigung mit zunehmender Frequenz und nähert sich schließlich ε_{∞} . Auch im Spektrum des Imaginärteils der Permittivität führt die ac Leitfähigkeit zu einem Beitrag ~ ν^{s-1} , der den σ_{dc} -Beitrag überlagert und das Spektrum des dielektrischen Verlusts zu höheren Frequenzen hin dominiert. Bei tiefen Temperaturen und/oder Frequenzen weit oberhalb der Übergangsfrequenz ($\nu > \nu_{\text{UDR}}$) nimmt der Exponent *s* in doppeltlogarithmischer Auftragung von $\sigma'(\nu)$ in einer Reihe unterschiedlicher Materialien, wie auch Ionenleitern, mit der Frequenz zu, wodurch sich der spektrale Beitrag der ac Leitfähigkeit in doppelt-logarithmischer Auftragung einer nahezu linearen Frequenzabhängigkeit annähert [76, 185, 186]. Das führt im dielektrischen Verlust zu einem nahezu frequenzunabhängigen Regime, dem sogenannten *Nearly Constant Loss*.

Eine weitere Gemeinsamkeit vieler hüpfleitender Systeme ist die Erfüllung der Zeit-Temperatur-Superposition (Time-Temperature-Superposition, TTS) [122]. Sie besagt, dass sich die Kurvenform des Real- und Imaginärteils von $\sigma(\nu)$ und somit der Leitfähigkeitsmechanismus selber nicht mit der Temperatur ändert [45, 187]. Dadurch können Datenkurven unterschiedlicher Temperaturen und Frequenzen aufeinander skaliert werden, um eine Masterkurve zu erzeugen. Dieses Verfahren ist insbesondere bei Messmethoden mit limitierten Frequenzbereichen, wie der rheologischen Spektroskopie [188], oder bei schwer zugänglichen Messbereichen, wie extrem niedrigen Frequenzen in der DS, eine beliebte Wahl, um den Kurvenverlauf im linearen Antwortregime außerhalb des gemessenen Frequenzfensters vorherzusagen [187]. Die Einhaltung des TTS kann jedoch nicht a priori vorausgesetzt werden, da außerhalb des betrachteten Messbereichs bisher nicht erfasste Prozesse auftreten können und eine Kontinuität des linearen Verhaltens der bereits gemessenen Beiträge im Allgemeinen nicht angenommen werden kann.

Mit abnehmender Frequenz zeigt sich in vielen ionisch leitenden Flüssigkeiten und Festkörpern sowie in den allermeisten DESs ein stufenförmiger Anstieg von $\varepsilon'(\nu)$, der nicht mehr ausschließlich durch den UDR zu begründen ist. Wie bereits im ersten Teil dieses Kapitels erörtert, lassen sich solche Beiträge plausibel mit Dipolrelaxationen erklären und hervorragend im Spektrum charakterisieren. Ein alternativer Ansatz, der in der Literatur viel Resonanz erhält, ist das *Random Free-Energy Barrier Model* oder kurz *Random Barrier Model* (RBM) von Dyre [125, 189]. Dieses Modell wurde ursprünglich für ungeordnete Festkörper entwickelt, wird aber auch bei flüssigen Ionenleitern eingesetzt [190–196]. Das RBM geht davon aus, dass sich die Ladungsträger in einer periodischen Potentiallandschaft mit Energiebarrieren



Abbildung 2.10.: Schematische doppelt-logarithmische Darstellung von $\varepsilon'(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ entsprechend des UDR (a, c) und des RBM (b, d) für jeweils drei exemplarische Temperaturen $T_1 < T_2 < T_3$. Die gestrichelt-punktierten Linien (b, d) zeigen die numerische Lösung des RBM aus Referenz [176] für den Fall extremer Unordnung [197] und für dieselben σ_{dc} - und τ_{RBM} -Werte wie die T_2 -Kurven der RBM-Lösung gemäß Referenz [189]. Die schwarzen Kreise markieren das Einsetzten der ac Leitfähigkeit bei den Übergangsfrequenzen ν_{UDR} (a, c) bzw. ν_{RBM} (b, d). Die gestrichelten Linien kennzeichnen $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ und $\sigma' = \sigma_{dc}$.

zufällig verteilter Höhe befinden und sich durch thermisch aktivierte Sprünge translatorisch bewegen. Jedoch können die Ladungsträger erst durch Überwindung einer kritischen Perkolationsenergie E_{RBM} zur langreichweitigen Ionenleitung, das heißt zu σ_{dc} , beitragen [76]. Somit bestimmt E_{RBM} die Gleichstromleitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit. Die komplexe Leitfähigkeit des RBM [125] ergibt sich mit

$$\boldsymbol{\sigma}(\omega) = \sigma_{\rm dc} \, \frac{i\omega\tau_{\rm RBM}}{\ln(1+i\omega\tau_{\rm RBM})} \tag{2.36}$$

und hängt lediglich von zwei Parametern, σ_{dc} und $\tau_{RBM} = 1/2\pi\nu_{RBM}$, ab, wobei ν_{RBM} die Rate darstellt, mit der die Ladungsträger versuchen, die Energiebarriere zu überwinden. Gleichung (2.36) lässt sich mit

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\rm dc} \frac{\omega \tau_{\rm RBM} \arctan\left(\omega \tau_{\rm RBM}\right)}{\frac{1}{4} \ln^2 (1 + \omega^2 \tau_{\rm RBM}^2) + \left[\arctan\left(\omega \tau_{\rm RBM}\right)\right]^2}$$
(2.37)

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{\rm dc} \frac{\omega \tau_{\rm RBM} \ln \left(1 + \omega^2 \tau_{\rm RBM}^2\right)}{\frac{1}{2} \ln^2 (1 + \omega^2 \tau_{\rm RBM}^2) + 2 \left[\arctan\left(\omega \tau_{\rm RBM}\right)\right]^2}$$
(2.38)

in einen Real- und Imaginärteil aufteilen [124], wodurch mit Gleichung (2.32) der komplexe Permittivitätsbeitrag bestimmt werden kann. In Abbildung 2.10 sind die RBM-Beiträge zu den ε' - und σ' -Spektren (b, d) für eine Probe mit Kapazität $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ bei drei verschiedenen Temperaturen exemplarisch dargestellt. Während die Steigung der ac Leitfähigkeit im UDR (c) in doppelt-logarithmischer Auftragung konstant bleibt, nähert sie sich im RBM (d) eins an [186]. Dabei ist anzumerken, dass der RBM niemals eine Schulter in $\sigma'(\nu)$ erzeugen kann, da der Permittivitätsbeitrag und die Gleichstromleitfähigkeit innerhalb des RBM auf derselben Molekulardynamik basieren und somit dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Im Realteil der Permittivitätsfunktion weist der Kurvenverlauf des RBM einen stufenförmigen Anstieg mit sinkender Frequenz auf, ähnlich einer Relaxationsstufe, im Gegensatz zu der stetigen Zunahme $\sim \nu^s$ des UDR (a). Sowohl im komplexen UDR- als auch in RBM-Beiträgen fällt auf, dass sich ihre Form mit der Temperatur nicht verändert und sie somit die TTS erfüllen [125].

Für den Fall extremer Unordnung im Tieftemperatur-Limit existiert eine modifizierte Lösung des RBM, die, wie die ursprüngliche Lösung des RBM, ebenfalls lediglich von σ_{dc} und τ_{RBM} abhängt, jedoch nur numerisch lösbar ist [197]. In Abbildung 2.10 (b, d) ist ein Beispiel dieser Version des RBM aus Referenz [176] mit gestrichelt-punktierten Linien dargestellt. Sie zeigen die numerische Lösung für dieselben σ_{dc} - und τ_{RBM} -Werte wie die T_2 -Kurven für die ursprüngliche Lösung des RBM. In $\varepsilon'(\nu)$ weist die modifizierte Version eine ausgeprägtere und steilere Relaxationsstufe und in $\sigma'(\nu)$ einen flacheren Anstieg der ac Leitfähigkeit auf als die originale Lösung des RBM. Der Übergang zur ac Leitfähigkeit in $\sigma'(\nu)$ ist jedoch in beiden Versionen quantitativ ähnlich wie bei dem UDR. Leider ist das RBM, wie der UDR, alleine nicht immer zulänglich um das stufenförmige Absinken in $\varepsilon'(\nu)$ adäquat beschreiben zu können, wie eine Reihe verschiedener Publikationen [42, 192, 193, 195, 198, 199] zeigt. Insbesondere in Materialien mit dipolaren Komponenten, wie DESs, ist dieses Feature viel eher auf dipolare Relaxationen zurückzuführen, die das komplexe ε -Spektrum lediglich mit einem zusätzlichen additiven σ_{dc} -Beitrag beschreiben können [42, 176]. Beide Interpretationen der ε' -Stufe schließen sich jedoch nicht gegenseitig aus, da dipolare Relaxationsbeiträge einen durch das RBM herbeigeführten, stufenförmigen ε' -Beitrag teilweise [200] oder sogar vollständig überlagern können [43]. Da DESs jedoch einen beträchtlichen Anteil an dipolaren Komponenten aufweisen, können ihre relaxatorischen Beiträge als das Spektrum der dielektrischen Funktion dominierend aufgefasst werden [43].

Ein weiteres bekanntes Modell, das eine dem UDR ähnliche Dispersion der Leitfähigkeit in fragilen ionischen Schmelzen durch Ionenhüpfleitung erklärt, ist das Modell von Funke [121, 201]. Es geht davon aus, dass jede translatorische Ionenbewegung die Potentiallandschaft in unmittelbarer Nähe des mobilen Ions beeinflusst. Dadurch werden benachbarte Teilchen in einen Zustand der Unordnung versetzt, auf den sie mit einer Änderung ihrer Position und Ausrichtung reagieren. Da diese Störung im Umfeld des bewegten Ions nicht instantan erfolgt, wirkt auf das mobile Ion eine rücktreibende Kraft, die es in Richtung seiner Ausgangsposition treibt. Die Stärke dieses Rückkopplungseffektes nimmt mit der Zeit ab, da die molekulare Nachbarschaft des Ions in einen neuen Gleichgewichtszustand relaxiert, wodurch die potentielle Energie der neuen Position des Ions verringert und in ein neues lokales Minimum übergeführt wird. Genau dieses zeit- und somit frequenzabhängige Verhalten der Potentiallandschaft wird als Grund für die Dispersion der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen aufgeführt [106]. Für den Realteil der Leitfähigkeit führen diese Annahmen zu einem UDR-Verhalten, siehe Gleichung (2.33), mit einem Exponenten, der zu hohen Frequenzen hin ansteigt und gegen eins geht [186]. Bei sehr hohen Frequenzen hat das Ion jedoch nicht mehr genügend Zeit, um auf die rücktreibende Kraft in Richtung seiner Ursprungsposition zu reagieren, weshalb σ' wieder sättigt. Allerdings kann dieses Verhalten experimentell nur selten beobachtet werden, weshalb das Funke-Modell als umstritten gilt.

2. Theoretische Grundlagen

Obwohl es eine Vielzahl von Modellen zur Beschreibung der ac Leitfähigkeit gibt, ist keines allein in der Lage, die Eigenschaften von Ionenleitern im Allgemeinen zu beschreiben [106, 107]. Insbesondere in Materialien mit dipolaren Komponenten kann der Anstieg der Leitfähigkeit in vielen Fällen bereits durch Hochfrequenzflanken von Relaxationsprozessen charakterisiert werden. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit der Leitfähigkeitsanstieg bei hohen Frequenzen nach Ockhams Rasiermesser hauptsächlich durch Relaxationen beschrieben, wobei auch alternative theoretische Ansätze wie das RBM beleuchtet werden.

Modulus-Formalismus

Bei niedrigen Frequenzen werden die intrinsischen Beiträge guter elektrischer und ionischer Leiter von Grenzflächenpolarisationen überlagert. In der Literatur werden dielektrische Daten deshalb häufig [43, 175, 194, 196, 202, 203] in der Modulus-Darstellung präsentiert

$$\boldsymbol{M}(\nu) = \frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}(\nu)} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$$
$$= M'(\nu) + iM''(\nu) , \qquad (2.39)$$

die die spektralen Beiträge von Grenzflächenpolarisationen unterdrückt [204] und Hochfrequenz-Beiträge betont [205]. Der für Ionenleiter ohne permanente Dipole vorgeschlagene Modulus-Formalismus [206] ist in Anlehnung an den mechanischen Modulus eingeführt worden und bietet scheinbar einen direkten Zugang zur Ionendynamik [206]. Für ein Material, dessen reale Permittivität ohne ac Leitfähigkeitsbeitrag mit $\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty} + i\sigma_{dc}/\omega \varepsilon_0$ beschrieben werden kann, weist der Imaginärteil des elektrischen Modulus $M''(\nu)$, wie in Abbildung 2.11 mit der roten Kurve dargestellt, einen symmetrischen Peak bei $\nu_{\sigma} = 1/2\pi\tau_{\sigma}$ auf. Dieser kann in Analogie zur spektralen Antwort einer Debye-Relaxation in $\boldsymbol{\varepsilon}(\nu)$ mit

$$\boldsymbol{M}(\omega) = M_{\rm s} \frac{i\omega\tau_{\sigma}}{1+i\omega\tau_{\sigma}} = M_{\rm s} \left(1 - \frac{1}{1+i\omega\tau_{\sigma}}\right) \tag{2.40}$$

charakterisiert werden. $M_{\rm s} = 1/\varepsilon_{\rm s}$ definiert die Amplitude des $M''(\nu)$ -Peaks und $\tau_{\sigma} = \varepsilon_0 \varepsilon_{\rm s} / \sigma_{\rm dc}$ wird innerhalb des Modulus-Formulismus als *Leitfähigkeits*- relaxationszeit bezeichnet [206]. Letztere stellt ein Maß für die translatorische Dynamik der Ionen dar, weil sie in vielen Materialien eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie die Leitfähigkeit aufweist [207]. Wie Relaxationen in $\varepsilon(\nu)$, weisen auch die $M''(\nu)$ -Peaks realer Systeme häufig Verbreiterungen auf. Diese können mit einer Verteilung der Leitfähigkeitsrelaxationszeiten interpretiert und mit einer HN-Erweiterung von Gleichung (2.40)

$$\boldsymbol{M}(\omega) = M_{\rm s} \left\{ 1 - \frac{1}{\left[1 + (i\omega\tau_{\sigma})^{1-\alpha_{\rm HN}}\right]^{\beta_{\rm HN}}} \right\}$$
(2.41)

beschrieben werden [208], die somit auch CC- und CD-Fälle abdeckt. Zusätzlich trägt die ac Leitfähigkeit mit einer asymmetrischen Verbreiterung der rechten Leitfähigkeitspeakflanke zum Modulus bei, wie in Abbildung (2.11) für den Fall des UDR mit der gestrichelten schwarzen Kurve dargestellt. Bei Systemen mit permanenten Dipolen wie DESs [43, 45] führen dipolare Relaxationspeaks in $\varepsilon''(\nu)$ ebenfalls zu Peaks in $M''(\nu)$ [194, 209]. Allerdings treten diese bei deutlich höheren



Abbildung 2.11.: Doppelt-logarithmische Darstellung des Spektrums von $M''(\nu)$ für $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$ und $\sigma' = \sigma_{dc}$ mit einem Peakmaximum bei ν_{σ} (rote Kurve) sowie mit ac Leitfähigkeitsbeitrag gemäß dem UDR (gestrichelte schwarze Kurve). Wird die rote Kurve um den Modulusbeitrag einer dipolaren Debye-Relaxation ergänzt (grüne Kurve), so führt der Rotationsbeitrag zu einem zusätzlichen Peak bei höheren Frequenzen ν_{rot}^{M} , während der Peak der Gleichstromleitfähigkeit zu tieferen Frequenzen verschoben wird ($\nu'_{\sigma} < \nu_{\sigma}$).

Frequenzen auf als im Permittivitätsspektrum ($\tau_{\rm rot}^{\varepsilon} > \tau_{\rm rot}^{M}$) [209–211]. Analog zu $\varepsilon''(\nu)$, taucht der dipolare Relaxationspeak bei höheren Frequenzen auf, als der spektrale Beitrag, der mit der translatorischen Ionendynamik in Verbindung steht [208, 209]. Auch im Modulus-Formalismus können sich die einzelnen Beiträge überdecken, wie die grüne Kurve in Abbildung 2.11 exemplarisch für den Modulusbeitrag einer dipolaren Debye-Relaxation bei ansonsten gleichen Parametern wie bei der roten Kurve zeigt. Je nach Ausmaß des dipolaren Relaxationsbeitrags, kann dieser, wie in Abbildung 2.11 dargestellt, die Peakposition der Leitfähigkeitsrelaxation zum Teil stark beeinflussen. Da τ_{σ} neben der Ionenmobilität außerdem von der Ladungsträgerdichte [206, 210, 212] (im Gegensatz zur dipolaren Relaxationszeit, die unabhängig von der Dipoldichte ist[208]), aber auch von ε_{∞} und somit von der Verschiebungspolarisation abhängt [179, 213–215], ist die Eignung von τ_{σ} zur Charakterisierung translatorischer Ionendynamiken in Frage gestellt worden [212, 214, 216]. Die $M''(\nu)$ -Peaks ionisch leitender Materialien können daher nicht äquivalent zu den $\varepsilon''(\nu)$ -Peaks behandelt werden [208, 215].

Neben den viel diskutierten Problemen des Modulus-Formalismus hat auch dieser, wie jede andere komplexe dielektrische Messgröße, seine Vorteile. Neben der bereits erwähnten Unterdrückung der Beiträge von Grenzflächenpolarisationen ist der Modulus gegenüber schwachen spektralen Beiträgen sensitiv [74]. Darüber hinaus ermöglicht die Modulus-Darstellung die Detektion von Leitfähigkeitsrelaxationen, die eine Abschätzung der Ionen-Hüpfrate erlauben [51] und mit der strukturellen Relaxation verglichen werden kann [74], auf die in Kapitel 2.2 näher eingegangen wird. Schließlich erlaubt der elektrische Modulus einen Vergleich mit seinem mechanischen Analogon aus der rheologischen Spektroskopie, dem Schubmodul G. Eine detailliertere Untersuchung der Beziehung zwischen den dielektrischen und rheologischen Messgrößen erfolgt in Kapitel 2.3. Abschließend kann die Modulus-Darstellung, in Anbetracht der genannten Punkte, als ein geeignetes und nützliches Werkzeug für die Analyse von Relaxationsprozessen bezeichnet werden.

2.1.5. Ersatzschaltbildanalyse

Die bisher eingeführten unterschiedlichen Leitfähigkeitsbeiträge, dipolaren Relaxationen und Verschiebunspolarisationsprozesse tragen zusammen zum intrinsischen Beitrag des dielektrischen Spektrums bei. Gemeinsam mit den Beiträgen der Grenzflächenpolarisationen ergibt sich die gesamte dielektrische Antwort eines ionisch leitenden, dipolaren Systems. Da sich die unterschiedlichen Beiträge oftmals überlappen und zum Teil sogar völlig überdecken, ist die Auswertung eines dielektrischen Spektrums nicht trivial. Die Ersatzschaltbildanalyse stellt eine gebräuchliche Methode dar, ein solches Spektrum zu modellieren und die intrinsischen von den extrinsischen Beiträge zu isolieren [60, 75]. Im Gegensatz zu speziellen Messtechniken, wie die Variation des Elektrodenabstandes [217] oder die Vierpunktkontaktierung [218], ist die Ersatzschaltbildanalyse mit keinem experimentellen Mehraufwand verbunden und erlaubt sogar, im Gegensatz zu Methoden wie dem Modulus-Formalismus, eine Charakterisierung von Grenzflächenpolarisationen [76]. In flüssigen Ionenleitern, wie DESs, sind lediglich EP-Effekte von Relevanz. Sie können bei niedrigen Frequenzen detektiert werden und die Ermittlung der dielektrischen Materialeigenschaften erschweren. Es existiert eine Vielzahl unterschiedlicher phänomenologischer und mikroskopischer Modelle, wie die Beschreibung durch ein konstantes Phasenelement [75, 219, 220], um EP zu modellieren. Im Folgenden wird die Methodik der Ersatzschaltbildanalyse erklärt, die einen einfachen Zugriff auf wichtige Materialgrößen ermöglicht, sowie das Modell der verteilten RC-Schaltung [67, 221] eingeführt, das im Verlauf dieser Arbeit zur Beschreibung von blockierenden Elektroden verwendet wird.

Die Ersatzschaltbildanalyse bildet die dielektrische Antwort eines Systems mithilfe elektrischer Schaltbilder nach. Dabei simuliert jedes Element des Schaltkreises einen anderen Aspekt der Messprobe. Die richtige Wahl und die korrekte Aneinanderreihung der einzelnen Elemente ist dabei von entscheidender Bedeutung. Die dielektrische Antwort eines Materials mit frequenzunabhängigen ε' und σ' kann zum Beispiel durch einen verlustbehafteten Kondensator, das heißt eine ideale Kapazität C_{intr} parallel zu einem idealen Widerstand R_{intr} , modelliert werden. Nach Kirchhoff [222] lässt sich das dielektrische Signal zusammenfassend durch die komplexe Admittanz $\mathbf{Y}_{intr} = 1/R_{intr} + i\omega C_{intr} = 1/\mathbf{Z}_{intr}$ ausdrücken. Die spektralen Beiträge von Grenzflächenpolarisationen können durch zusätzliche verlustbehaftete Kondensatoren mit C_{MW}^i und R_{MW}^i in Reihe mit der Schaltung, die die intrinsischen Beiträge modelliert, beschrieben werden [60, 67, 76, 223]. Dabei repräsentiert $C_{MW}^i \gg C_{intr}$ die hohe Kapazität der dünnen Blockierschichten an den Grenzflächen, während $R_{MW}^i \gg R_{intr}$ deren hohe Widerstände beschreibt. Dieser Ansatz wird als *Maxwell-Wagner-Modell* (MW-Modell) bezeichnet und basiert auf den Arbeiten von Maxwell [49], Wagner [224] und Sillars [225] über die Leitfähigkeit heterogener Systeme. Für die Modellierung von blockierenden Elektroden ist meistens eine einzige RC-Schaltung notwendig, was zu einer Gesamtimpedanz von

$$\boldsymbol{Z}_{\text{gesamt}} = \boldsymbol{Z}_{\text{intr}} + \frac{R_{\text{MW}}}{1 + i\omega\tau_{\text{MW}}}$$
(2.42)

mit $\tau_{\rm MW} = R_{\rm MW} C_{\rm MW}$ führt. Bei niedrigen Frequenzen können beide Kondensatoren vollständig geladen und wieder entladen werden und der Widerstand $R_{\rm MW}$ dominiert die Impedanz aufgrund von EP. Bei hohen Frequenzen hingegen reicht die Zeit nicht aus, um $C_{\rm MW}$ vollständig zu laden, wodurch $R_{\rm MW}$ effektiv kurzgeschlossen wird. Die Impedanz ist dann nur durch $\mathbf{Z}_{\rm intr}$ gegeben. Mithilfe der Kirchhoffschen Regeln lässt sich $\mathbf{Z}_{\rm gesamt}$ in die komplexe Kapazität umrechnen und in ihre Real- und Imaginäranteile aufteilen. Da deren Frequenzabhängigkeit einer künstlich erzeugten Debye-Relaxation (2.9) ähnelt, wird die durch Heterogenitäten hervorgerufene Relaxationsantwort auch allgemein als Maxwell-Wagner-Relaxation bezeichnet [60, 67]. Die Relaxationszeit $\tau_{\rm MW} = 1/2\pi\nu_{\rm MW}$ kennzeichnet dabei die Frequenz $\nu_{\rm MW}$, bei der die MW-Relaxation ihren Peak im dielektrischen Verlust und ihren Umkehrpunkt im Realteil der Permittivität aufweist.

Bei Messungen mit weiten Temperatur- und Frequenzfenstern fällt auf, dass die spektralen Features von EP in realen Systemen oft verbreitert sind und eine einfache RC-Schaltung diese nicht mehr adäquat beschreiben kann. Analog zur empirischen Erweiterung der Debye-Gleichung mit HN-Paramtern, um die Beschreibung realer dipolarer Relaxationen zu ermöglichen (siehe Kapitel 2.1.3), kann auch Gleichung (2.42) mit zwei Verbreiterungsparametern, $0 \le \alpha < 1$ und $0 < \beta \le 1$, zu

$$\boldsymbol{Z}_{\text{gesamt}} = \boldsymbol{Z}_{\text{intr}} + \frac{R_{\text{MW}}}{\left[1 + (i\omega\tau_{\text{MW}})^{1-\alpha}\right]^{\beta}}$$
(2.43)

erweitert werden [67, 221]. Dieser phänomenologische Ansatz wird als verteilte RC-Schaltung (Distributed RC Equivalent Circuit, DRC) bezeichnet und beschreibt eine nominelle Verteilung der Relaxationszeit τ_{MW} . Der DRC-Ansatz ermöglicht eine symmetrische ($\beta = 1$) bzw. asymmetrische ($\beta < 1$) Verbreiterung des Spektralbeitrags der MW-Schaltung, wobei der symmetrische CC-Fall die Verbreiterung in einer Vielzahl verschiedener Materialien [42, 67, 221, 226, 227] bereits ausreichend gut modellieren kann. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen weisen viele ionisch leitende Systeme eine zweite MW-Relaxation auf, die auf eine Restmobilität der Ionen in der Raumladungszone an den Elektroden [73] oder auf eine zweite, deutliche weniger mobile Ionenspezies [228] zurückgeführt werden kann. Dieser zweite Ladungstransportmechanismus kann durch einen zusätzlichen, in Reihe geschalteten DRC-Schaltkreis modelliert werden.

Da ionisch leitenden Systeme ebenfalls ein stark frequenzabhängiges Verhalten aufweisen, wird der intrinsische Beitrag \mathbf{Z}_{intr} in Gleichung (2.43) durch eine Parallelschaltung der verschiedenen Beiträge ersetzt. In ionisch leitenden Flüssigkeiten mit permanenten Dipolen, wie DESs, setzt sich dieser aus einem Gleichstromleitfähigkeitsbeitrag (siehe Abschnitt 2.1.4), parallel geschaltet zu einem Permittivitätsbeitrag ε_{∞} der Verschiebungspolarisationen und einem Spektralbeitrag der dipolaren Relaxation, der durch eine HN-Funktion ausgedrückt werden kann (siehe Abschnitt 2.1.3), zusammen und lässt sich mit

$$\boldsymbol{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta \varepsilon}{\left[1 + (i\omega\tau_{\rm HN})^{1-\alpha}\right]^{\beta}} + i\frac{\sigma_{\rm dc}}{\omega\varepsilon_0} \tag{2.44}$$

mathematisch ausdrücken. Somit ergibt sich der RC-Schaltkreis in Abbildung 2.12, der die dielektrische Antwort von DESs in einem breiten Frequenz- und Temperaturbereich beschreiben kann. Ein Beispiel für eine solche Antwort ist in Abbildung 2.12 (b, c) dargestellt. Durch Fits werden die Kenngrößen der Elemente so angepasst, dass die gesamte spektrale Antwort des Systems quantitativ reproduziert werden kann. So können wichtige materialspezifische Parameter, wie die



Abbildung 2.12.: Exemplarischer Ersatzschaltkreis (a) um die dielektrische Spektren dipolarer ionisch leitender Flüssigkeiten, wie DESs, zu charakterisieren und die doppelt-logarithmische Auftragung (b, c) einer schematischen frequenzabhängigen dielektrischen Antwort desselben Ersatzschaltkreises. (a) Die grünen Elemente im Ersatzschaltbild entsprechen den intrinsischen Beiträgen und bis zu zwei DRC-Schaltungen (rot und blau markiert) modellieren die EPen. (b) Die grünen Linien markieren die intrinsischen Beiträge und die blauen bzw. roten Linien zeigen die dielektrische Antwort mit ein bzw. zwei dazugeschalteten DRCs. (c) Die schwarze Linie kennzeichnet den Beitrag einer HN-Relaxation an $\sigma'(\nu)$. Die Auswirkung der unterschiedlichen Schaltkreiselemente auf die Spektren ist durch entsprechend gefärbte Flächen hervorgehoben. In Anlehnung an Referenz [60].

Gleichstromleitfähigkeit und die unterschiedlichen Relaxationszeiten, die für das Verständnis inter-molekularer Dynamiken ausschlaggebend sind, gewonnen werden. Um die Anzahl der Parameter, die ein dielektrisches Spektrum beschreiben, möglichst gering zu halten, werden in einem Fit lediglich die Elemente miteinbezogen, die auch einen Beitrag am beobachteten Spektrum haben. So laufen beispielsweise die Grenzflächenbeiträge bei sinkenden Temperaturen mit einer Abnahme der Leitfähigkeit allmählich aus dem Frequenzfenster, bis sie bei tiefen Temperaturen keinen Beitrag mehr zum Spektrum leisten und aus dem Ersatzschaltbild genommen werden können. Auf diese Art können auch die Beiträge von sekundären Relaxationsprozessen und der ac Leitfähigkeit optional und ebenfalls parallel dazugeschaltet werden. So lässt sich die Anzahl der Fitparameter und die Größe der Fitfehler reduzieren.

Abbildung 2.12 (b, c) stellt eine exemplarische dielektrische Antwort des Ersatzschaltbilds in Abbildung 2.12 (a) für den Fall einer Debye-Relaxation dar. Die gestrichelten grünen Linien und markierten Bereiche kennzeichnen die intrinsischen Beiträge zu den Spektren. In $\varepsilon'(\nu)$ führt die Relaxationsstufe bei tiefen Frequenzen zu einem Plateau bei $\varepsilon_{\rm s}$, während das ε' -Spektrum bei hohen Frequenzen lediglich durch Verschiebungspolarisationen ($\varepsilon' \to \varepsilon_{\infty}$) bestimmt ist. In $\sigma'(\nu)$ wird der intrinsische Beitrag bei niedrigen Frequenzen ausschließlich durch das $\sigma_{\rm dc}$ -Plateau bestimmt, während das Spektrum zu hohen Frequenzen aufgrund der rechten Relaxationsflanke, ähnlich dem UDR, ansteigt. Für den HN-Fall folgt die Flanke einer Steigung ~ $\nu^{1-\beta(1-\alpha)}$. Der Beitrag des Debye-Relaxationsprozesses ist in σ' mit einer gestrichelten schwarzen Linie markiert. Werden zusätzlich ein bzw. zwei DRC-Glieder dazugeschalten, so ergibt sich die dielektrische Antwort aus der blauen bzw. roten Linie. Diese sind exemplarisch für den unverbreiterten Fall, siehe Gleichung (2.42), dargestellt. Die MW-Relaxationen führen bei niedrigen Frequenzen jeweils zu einem stufenförmigen charakteristischen Anstieg in $\varepsilon'(\nu)$ und einer stufenförmigen Abnahme in $\sigma'(\nu)$. Ihre Auswirkungen auf die Spektren sind durch entsprechend eingefärbte Bereiche markiert.

2.2. Gläser und unterkühlte Flüssigkeiten

Seit ihrer Entdeckung vor über 4000 Jahren [229] spielen Gläser eine entscheidende Rolle in der menschlichen Geschichte. Die materialwissenschaftlichen und physikalischen Eigenschaften der Glasphase führen bis heute zu anhaltendem Interesse, weshalb Gläser vielfältige Anwendungen in Architektur, Forschung und Industrie finden [230]. Dennoch ist die Physik, die Gläsern und ihrer Bildung zugrunde liegt, noch nicht vollständig verstanden und bleibt weiterhin eine der größten ungelösten Fragen der Physik [85, 231–234]. Wie viele andere Ionenleiter (zum Beispiel ILs [131, 235] und plastische Kristalle [42, 167, 236]), sind auch DESs hervorragende Glasbildner [42, 199, 237–239] und gehen häufig über einen Glasübergang in die feste Phase über, sofern eine Kristallisation vermieden werden kann. Die Glaseigenschaften von DESs beeinflussen die physikalischen Eigenschaften ihrer flüssigen Phase maßgeblich, sogar bei RT, wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird. Im folgenden Kapitel, das in großen Teilen auf den Referenzen [84, 85, 231, 240–243] beruht, wird daher die Glasphase und die unterkühlte Flüssigkeit näher beleuchtet. Neben einer phänomenologischen Beschreibung des Glasübergangs werden die charakteristischen Eigenschaften der Glasphase und der ihr vorausgehenden unterkühlten Flüssigkeit diskutiert, wobei insbesondere ein Vergleich mit kristallinen Festkörpern und der flüssigen Phase gezogen wird. Darüber hinaus werden die dynamischen Prozesse behandelt, wobei der Schwerpunkt auf ihren Beiträgen zu den dielektrischen Spektren gelegt wird.

2.2.1. Phänomenologische Betrachtung des Glasübergangs

Materie befindet sich in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur, dem Umgebungsdruck sowie der Stärke der materialspezifischen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen in unterschiedlichen Aggregatzuständen. Diese Zustände können durch eine Änderung der Umgebungsbedingungen, beispielsweise mittels eines Phasenübergangs, reversibel geändert werden. Unter Normalbedingungen und ausreichend hohen Temperaturen befindet sich die meiste Materie im gasförmigen Zustand. In der Gasphase bewegen sich Moleküle und Atome frei im Raum und interagieren lediglich durch Kollisionen miteinander, da die kinetische Energie groß genug ist, um die wechselwirkenden Kräfte zwischen den Teilchen zu überwinden. Diese zufällige Teilchenbewegung wird als Brownsche Bewegung bezeichnet und ist lediglich thermisch aktiviert. Gase weisen somit weder eine Nah- noch eine Fernordnung auf. Bei einer Absenkung der Temperatur kontrahiert gasförmige Materie, da die Geschwindigkeit der Teilchen abnimmt und Teilchen bei Kollisionen immer häufiger Bindungen miteinander eingehen. Sobald die kinetische Energie der Teilchen in der Größenordnung der Bindungsenergie liegt und die kritische Temperatur, die Kondensationstemperatur, erreicht ist, durchläuft das Gesamtsystem einen Phasenübergang erster Ordnung in den flüssigen Zustand. In Flüssigkeiten sind die Teilchen lose aneinander gebunden, wodurch sie neben ihrer translatorischen auch eine vibratorische Bewegungkomponente erhalten. Aufgrund der stärkeren Bindung der einzelnen Teilchen untereinander weisen Flüssigkeiten eine Nah-, jedoch keine Fernordnung sowie eine höhere Viskosität und Dichte als ihre Gasäquivalente auf. Aus diesem Grund kommt es bei der Verflüssigung eines Gases zu einer sprunghaften Volumenabnahme, die mit einer Abgabe von Kondensationsenthalpie einhergeht.

Wenn die Temperatur weiter gesenkt wird, friert die thermische Fluktuation der Teilchen zunehmend ein, während ihre Interaktion untereinander stetig zunimmt. Unterhalb der Schmelz- oder Kristallisationstemperatur $T_{\rm m}$ reicht die kinetische Energie der Teilchen nicht mehr aus, um ihre gegenseitigen Bindungen aufzubrechen, sodass es bei ausreichend langsamer Kühlrate unter der Freisetzung eines Enthalpiebeitrags zur Kristallisation kommen kann. Der Kristallisationsprozess ist ein zweistufiges Verfahren, das durch die statistische Keimbildung und das anschließende Keimwachstum zustande kommt. Die kristalline Phase stellt den energetisch günstigsten Zustand mit der größten Teilchendichte von Materie dar. In ihr sind die Teilchen auf einem periodischen Gitter angeordnet, wodurch sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung entsteht. Da die Teilchen auf festen Gitterplätzen lokalisiert sind, ist ihre translatorische Bewegungsfreiheit unterbunden, sodass sie sich lediglich vibratorisch bewegen können.

Wie in Abbildung 2.13 dargestellt, kann sich feste Materie neben dem kristallinen Zustand auch in der amorphen Phase, dem Glaszustand, befinden. Dieser Zustand kann durch die Unterbindung einer Kristallisation, zum Beispiel durch

Uberschreitung der materialspezifischen kritischen Kühlrate [244], für alle Flüssigkeiten [231] mit Ausnahme von Helium [245] erreicht werden. Bei ausreichend hohen Kühlraten können sich die Teilchen in der flüssigen Phase nicht schnell genug auf die energetisch günstigen Positionen eines geordneten Kristallgitters verteilen und verlangsamen stattdessen ihre translatorischen und rotatorischen Bewegungen kontinuierlich. Bei einer konstanten Kühlrate ist dieser dynamische Prozess mit einem stetigen Anstieg der Viskosität verbunden. Das Volumen sowie weitere thermodynamische Eigenschaften der flüssigen Phase lassen sich in den sogenannten unterkühlten flüssigen Zustand unterhalb von $T_{\rm m}$ extrapolieren. Die unterkühlte Flüssigkeit befindet sich für den Fall, dass keine Kristallkeime vorhanden sind, in einen metastabilen Gleichgewicht. Ab einer bestimmten Temperatur frieren die Freiheitsgrade der Teilchen so weit ein, dass sie aufgrund der stark verlangsamten Teilchenbeweglichkeit ihren angestrebten Gleichgewichtszustand nicht mehr einnehmen können, bevor die Temperatur weiter absinkt. Im zeitlichen Rahmen von Experimenten und praktischen Anwendungen verharren die Teilchen in ihrer aktuellen Position und Ausrichtung und die Struktur gilt als mechanisch fest. Genau dieses Verlassen des thermodynamischen Gleichgewichts markiert den Übergang in die Glasphase bei der Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$. Die Glasbildung ist somit kein Übergang von einer Gleichgewichtsphase in eine andere, sondern das Einfrieren eines dynamischen Vorgangs [111]. Am Glasübergang gehen die meisten physikalischen Größen, wie die Relaxationszeit, das Volumen und die thermische Ausdehnung, in eine schwächere Temperaturabhängigkeit über [202, 231, 246]. Letztere ist durch atomare Vibrationen dominiert, weshalb die thermische Anderung in Gläsern und Kristallen ähnlich ist [84]. Im Gegensatz zum Eintritt in die kristalline Phase, stellt der Glasübergang somit keinen Phaseübergang erster Ordnung dar, da die Glasübergangstemperatur von experimentellen Bedingungen, in diesem Fall der Kühlrate, abhängig ist: Je höher die Kühlrate, desto früher fällt das System bei einem entsprechend höheren $T_{\rm g}$ aus dem thermodynamischen Gleichgewicht [247]. Dieses Phänomen ist für zwei unterschiedliche Kühlraten $T_1 \ll T_2$ in Abbildung 2.13 präsentiert: $T_{\rm g}(\dot{T}_1) < T_{\rm g}(\dot{T}_2)$. In der Realität ist dieser Effekt messbar, jedoch so klein, dass eine Differenz von mehreren Größenordnungen in der Kühlrate lediglich eine Anderung von einigen wenigen Kelvin in $T_{\rm g}$ ausmacht [248]. So kann die



Abbildung 2.13.: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Flüssigkeit, die entweder durch Kristallisation bei $T_{\rm m}$ in den kristallinen Zustand oder durch Unterkühlung der flüssigen Phase bei $T_{\rm g}$, das von der Kühlrate $\dot{T}_1 \ll \dot{T}_2$ abhängig ist, in die Glasphase überführt wird. In Anlehnung an Referenz [233].

Glasübergangstemperatur im Allgemeinen auf etwa 2/3 $T_{\rm m}$ abgeschätzt werden [249, 250]. Um eine Vergleichbarkeit der Glasübergangstemperaturen zu ermöglichen, wird $T_{\rm g}$ im technischen Sinne für eine Kühlrate von $\dot{T} = 10$ K/min definiert. Die strukturelle Relaxation, die die systemweite Bewegung von Teilchen als Reaktion auf äußere Einwirkungen, wie Temperaturänderungen, mechanische Verformungen oder die Änderung elektrischer Felder, mit der charakteristischen strukturellen Relaxationszeit beschreibt, wird maßgeblich durch die Viskosität bestimmt [243]. Diese nimmt bei der Glasübergangstemperatur für Materialien unterschiedlicher chemischer Strukturen einen Wert von $\eta(T_{\rm g}) \approx 10^{13}$ Poise = 10^{12} Pa s an [84], welcher deswegen der ursprünglichen Definition von $T_{\rm g}$ entspricht. In verschiedenen Konventionen werden leicht unterschiedliche Richtwerte verwendet, die jedoch nur einen geringen Unterschied von wenigen Kelvin in der Glasübergangstemperatur ausmachen [242, 251, 252]. Alternativ kann $T_{\rm g}$ über die Relaxationszeit $\tau(T_{\rm g}) = 100$ s oder

eine Anomalie in der Temperaturabhängigkeit einer thermodynamischen Zustandsgröße, wie dem Volumen (siehe Abbildung 2.13) oder der Wärmekapazität (siehe Kapitel 4.5), bestimmt werden. Das Einfrieren der Freiheitsgrade beim Eintritt in die Glasphase erfolgt kontinuierlich, sodass Gläser im Gegensatz zu kristallinen Festkörpern keine geordnete Struktur und damit auch, wie Flüssigkeiten [242], keine langreichweitige, sondern lediglich eine kurzreichweitige Ordnung aufweisen. Gleichzeitig sind die translatorischen Freiheitsgrade von Teilchen in der Glasphase, wie bei Kristallen, stark eingeschränkt, wodurch sich ihre Bewegungsfreiheit auf experimentell zugänglichen Zeitskalen, abgesehen von Sekundärprozessen, ausschließlich auf vibratorische Freiheitsgrade beschränkt. Trotz dieser Einschränkung streben Gläser ständig dem Gleichgewichtszustand der unterkühlten Flüssigkeit entgegen, wobei die Geschwindigkeit dieser Annäherung äußerst langsam und praktisch nicht wahrnehmbar ist [231]. Sowohl die dynamischen, als auch die strukturellen Eigenschaften definieren somit den Glaszustand [248], der sich durch einige charakteristische physikalische Eigenschaften auszeichnet.

2.2.2. Charakteristische Eigenschaften von Gläsern

Die Struktur eines Glases ist maßgeblich durch die Eigenschaften der ihm vorausgehenden unterkühlten flüssigen Phase geprägt, weshalb sich eine molekulare Theorie des Glasübergangs voraussichtlich aus Überlegungen zum flüssigen Zustand ableiten lässt. Allerdings existiert bis heute weder eine allgemeingültige Theorie zu Flüssigkeiten noch sind die physikalischen Grundlagen des Glasübergangs vollständig geklärt [231]. Da Gläser von ihrer Herstellungshistorie abhängig und durch ihre langsamen Dynamiken und entsprechend langen Messzeiten experimentell schwierig zugänglich sind, wird häufig die unterkühlte Flüssigkeit untersucht, um Rückschlüsse auf die Glaseigenschaften zu ziehen [241], die wiederum die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeit, unabhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung, dieselben drei phänomenologischen Eigenschaften auf, die auf Englisch als "The three Non's" bezeichnet werden [241, 245, 253]: die Nicht-Ergodizität, die Nicht-Exponentialität sowie das Nicht-Arrhenius-Verhalten der Temperaturabhängigkeit.

Nicht-Ergodizität

Die physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und Gasen sind von ihrem Ausgangszustand unabhängig und bleiben, da sie sich im Gleichgewicht befinden, unter gleichbleibenden Bedingungen im zeitlichen Mittel konstant. Diese Eigenschaft, sämtliche physikalisch mögliche Zustände während der Entwicklung eines dynamischen Systems statistisch gleichmäßig verteilt zu durchlaufen, wird als Ergodizität bezeichnet. Sie hängt von der internen Relaxationszeit τ_{int} , die ein Material benötigt um seinen Gleichgewichtszustand zu erreichen, und von der externen verfügbaren Beobachtungszeit τ_{ext} ab und kann mithilfe der Deborah-Zahl $D = \tau_{\rm int} / \tau_{\rm ext}$ quantifiziert werden [254]. Flüssigkeiten und Gase sind ergodisch und haben eine Deborah-Zahl D < 1. Wird eine Flüssigkeit unterkühlt, so steigt τ_{int} bei gleichbleibender τ_{ext} an, bis das System mit einem Glasübergang bei D = 1kontinuierlich aus dem Gleichgewicht fällt und in den nicht-ergodischen (D > 1)Glaszustand übergeht [255]. Da es sich bei Gläsern und unterkühlten Flüssigkeiten nahe $T_{\rm g}$ $(D \sim 1)$ um instabile Zustände handelt, die stetig auf einem metastabilen Gleichgewichtszustand zustreben, sind ihre physikalischen Eigenschaften nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Historie und auf langen Zeitskalen auch von der Zeit abhängig. Die zeitabhängige Änderung des momentanen Zustandes wird als physikalisches "Aging" bezeichnet und stellt im Vergleich zum chemischen oder biologischen Altern einen reversiblen mikroskopischen Prozess dar [243]. Um den gegenwärtigen Zustand eines Systems beschreiben zu können, wird häufig das Konzept der fiktiven Temperatur verwendet [256]. Diese beschreibt näherungsweise die Temperatur, die ein System im Gleichgewicht haben müsste um der momentanen Glasstruktur zu entsprechen. Obwohl das Aging auch die Ionenleitfähigkeit sowie die dipolaren und mechanischen Relaxationszeiten beeinflusst [243, 257, 258], sind die Zeitskalen, die in dieser Arbeit betrachtet werden, zu kurz, um eine Auswirkung dieses Effekts auf die gemessenen Werte detektieren zu können [243].

Nicht-Exponentialität

Das zweite Merkmal von glasbildenden Flüssigkeiten ist die Nicht-Exponentialität ihrer Reaktion auf äußere Anregungen. In der Frequenzdomäne lässt sich die strukturelle Relaxation der unterkühlten flüssigen Phase somit nicht durch eine exponentielle Debye-Funktion beschreiben [244]. Dieses Phänomen führt in mechanischen Messgrößen, wie dem Schermodul G oder der Scherkomplianz J, zu einer Verbreiterung der spektralen Beiträge. Bei Glasbildnern mit permanenten Dipolen lässt sich in den meisten Befunden aus dielektrischen Experimenten eine Kopplung der primären dipolaren Relaxation und der strukturellen Relaxation nachweisen [48], weshalb auch das Relaxationsverhalten von Dipolen in unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern eine Verbreiterung im dielektrischen Spektrum aufweist. Sowohl die rheologische, als auch die dielektrische Spektroskopie bieten somit die Möglichkeit, die Nicht-Exponentialität der strukturellen Relaxation zu untersuchen. Die dipolare und die mechanische Antwort des Systems kann mit der HN-Funktion beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.1.3 und Kapitel 2.3.2). Dabei ist zu beachten, dass die CD-Funktion häufig ausreicht, um die primären Relaxationsdynamiken zu beschreiben [43, 47, 259–261]. Die Verbreiterungsparameter quantifizieren dabei das Ausmaß der Abweichung vom exponentiellen Verhalten.

Physikalisch lässt sich die Nicht-Exponentialität durch zwei Szenarien erklären: Das homogene Szenario beschreibt eine gleichartige, nicht-exponentielle Relaxation aller Teilchen mit einer gemeinsamen Relaxationszeit, während das heterogene Szenario eine Verteilung der Relaxationszeiten postuliert, die durch die Überlagerung unterschiedlich schneller Beiträge eine makroskopische, nicht-exponentielle Antwort ergibt. Wie in Kapitel 2.1.3 für dipolare Relaxationen und in Referenz [262] für Relaxationsprozesse im Allgemeinen weiter ausgeführt, ist das heterogene Szenario durch eine Vielzahl experimenteller Befunde belegt und gilt mittlerweile als wissenschaftlich anerkannt.

Nicht-Arrhenius-Verhalten

Unter der Annahme, dass die strukturelle Relaxation in ungeordneter Materie einen rein thermischen Ursprung hat, das heißt lediglich durch die Überwindung einer konstanten Energiebarriere $E_{\rm B}$ erfolgt, lässt sich ihr temperaturabhängiges Verhalten gemäß dem Arrhenius-Gesetz (2.12) herleiten. Bei einem Absinken der Temperatur ist somit ein exponentieller Anstieg der strukturellen Relaxationszeit zu erwarten. Auch die Viskosität η , die dipolare Relaxation (vgl. Kapitel 2.1.3) und die ionische Leitfähigkeit σ_{dc} (vgl. Kapitel 2.1.4) von Flüssigkeiten sind Prozesse, die mit der Überwindung von Energiebarrieren einhergehen und im Allgemeinen ebenfalls thermisch aktiviert werden können.

In den meisten Flüssigkeiten und Gläsern sind diese Energiebarrieren jedoch nicht konstant, sondern steigen mit sinkender Temperatur bis zum Erreichen des Glasübergangs an. Insbesondere in einer logarithmischen Darstellung der physikalischen Kenngrößen, welche die jeweiligen Prozesse charakterisieren, gegen die inverse Temperatur ist das charakteristische Nicht-Arrhenius-Verhalten glasbildender Flüssigkeiten evident. In dieser als Arrhenius-Plot bezeichneten Darstellungsart ist die lokale Steigung eines Graphen proportional zu $E_{\rm B}(T)$ und ein kontinuierlicher Anstieg derselben bis zur Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ ein charakteristisches Merkmal von Glasbildnern. Wird die inverse Temperatur, wie in Abbildung 2.14, gegenüber $T_{\rm g}$ skaliert (in diesem Fall mit $\tau(T_{\rm g}) = 100 \,\mathrm{s}$), so lassen sich unterschiedliche unterkühlte Flüssigkeiten unabhängig von ihrer Glasübergangstemperatur miteinander vergleichen [251, 263]. Dieser sogenannte Angell-Plot stellt eine geläufige Methode dar, das Ausmaß der Abweichung von rein thermisch aktiviertem Arrhenius-Verhalten zu visualisieren [84, 233, 241]. In dieser Darstellung entspricht das Arrhenius-Verhalten einem linearen Kurvenverlauf, während eine gekrümmte Kurve das überexponentielle Wachstum einer als Super-Arrhenius-Verhalten bezeichneten Abweichung von der rein thermischen Aktivierung darstellt. Die Stärke der Krümmung stellt dabei das Ausmaß der Abweichung dar und kann für die Viskosität oder die Relaxationszeit anhand des Fragilitätsindexes m

$$m = \left. \frac{\partial \log(q)}{\partial \left(T_{\rm g}/T\right)} \right|_{T=T_{\rm g}} \tag{2.45}$$

quantifiziert werden, welcher der Steigung des Graphen an der Glasübergangstemperatur entspricht [264, 265].

Eine Vielzahl dynamischer Aspekte von Glasbildnern, wie die spezifische Wärmeanomalie beim Glasübergang [244] (vgl. Kapitel 4.5), die Verbreiterung der primären Relaxation [265] sowie die thermische Expansion der Glasphase [266], stehen in Korrelation mit der Fragilität. Eine quantitative Erklärung für den rapiden Anstieg

der Temperaturabhängigkeit nahe $T_{\rm g}$, der bei Glasbildnern mit hoher Fragilität beobachtet wird, ist gemäß der Adam-Gibbs-Theorie [267] das Wachstum sich kooperativ umstrukturierender Regionen und die gleichzeitige Abnahme ihrer Anzahl. Nach diesem Ansatz bewegen sich die Moleküle unterkühlter Flüssigkeiten nicht unabhängig voneinander, sondern mit einer Annäherung an $T_{\rm g}$ zunehmend kooperativ - eine Idee die bereits 1939 auf Jenckel zurückzuführen ist [268]. Die effektiv zu überwindende Energiebarriere $E_{\text{eff}}(T)$, um die Moleküle eines solchen Clusters zu rotieren oder umzuordnen, ist dabei proportional zur Größe derselben, die mit der Korrelationslänge quantifiziert wird [242]. Die wachsende Anzahl an sich kooperativ bewegenden Molekülen bedingt das Wachstum von E_{eff} bei der Unterkühlung der Flüssigkeit und resultiert in einer rapiden Abnahme der möglichen lokalen Konfigurationen im Phasenraum, die mit einem Absinken der Konfigurationsentropie $S_{\rm c}(T) \sim 1/E_{\rm eff}(T)$ einhergeht [269]. Folglich kann die Fragilität gemäß der Adam-Gibbs-Theorie als ein Maß für die Änderung der Kooperativität zwischen den Molekülen interpretiert werden - eine These, die bereits experimentell bekräftigt werden konnte [270].

Ein weiterer auf phänomenologischen Zusammenhängen basierender Ansatz zur Interpretation der Fragilität ist auf Arbeiten von Stillinger [271] und Angell [269, 272, 273] zurückzuführen, wonach die Fragilität als ein Maß für die Komplexität der Energielandschaft zu verstehen ist. Die Idee, molekulare Dynamiken von kondensierter Materie anhand der Topologie ihrer potentiellen Energiefunktion zu charakterisieren, ist auf Überlegungen von Goldstein zurückzuführen [274]. Die Energielandschaft stellt eine Hyperfläche der energetischen Potentialfunktion eines Teilchens gegenüber einem Vektor im Phasenraum dar. Dabei werden einerseits die Position, die Orientierung und die vibratorische Energie des Teilchens, als auch die Art sowie Stärke seiner intermolekularen Interaktion mit anderen Teilchen im System berücksichtigt [271]. Letztere wird maßgeblich durch die chemischen Eigenschaften des Stoffes beeinflusst. Anhand dessen ist die Fragilität sowohl von der durchschnittlichen Höhe und Varianz der Energiebarrieren zwischen den möglichen energetisch günstigen Konfigurationen im Phasenraum, als auch von der Anzahl dieser Minima abhängig [272]. Da die thermische Energie beim Absinken der Temperatur lediglich die Überwindung von niedrigen Energiebarrieren in einer



Abbildung 2.14.: Angell-Darstellung der Relaxationszeit dreier exemplarischer Materialien unterschiedlicher Fragilität m. Die Glasübergangstemperatur ist mit $\tau(T_{\rm g}) = 100 \, {\rm s}$ skaliert.

immer kleiner werdenden Umgebung im Phasenraum ermöglicht, begünstigt eine hohe Dichte an lokalen Minima sowie eine niedrige mittlere Energiebarriere eine starke thermische Änderung der effektiven Energiebarriere, ergo ein hohes Maß an Fragilität. Eine solche ausgeprägte Heterogenität der Energielandschaft ist insbesondere bei Glasbildnern zu beobachten, deren Teilchen durch ungerichtete intermolekulare Kräfte, wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen, miteinander interagieren [233]. Demgegenüber zeigt sich $E_{\text{eff}}(T)$ beim Absinken der Temperatur nur in geringem Maße verändert, sofern der Phasenraum lediglich wenige, weit auseinanderliegende Minima aufweist, die im Mittel von hohen Energiebarrieren getrennt sind. Im Gegensatz zu ungerichteten Wechselwirkungen, wie beispielsweise der Van-der-Waals-Kraft, ist dies insbesondere bei Bindungsarten mit starken Einschränkungen bezüglich Bindungswinkel und -länge, wie beispielsweise kovalenten Bindungen, der Fall [233, 275]. Wasserstoffbrückenbindungen, die insbesondere bei DESs vorherrschen [25, 276, 277], tragen zu einer mittelstark ausgeprägten Fragilität bei [272]. Nach dieser Interpretation, die unter anderem auch mit der Theorie von Adam und Gibbs kompatibel ist, spielt nicht nur die Verteilung der Minima im Konfigurationsraum, sondern auch die mittlere Höhe sowie die Varianz der Energiebarrieren, die von der Art der intermolekularen Bindung abhängt, eine maßgebliche Rolle für das temperaturabhängige Verhalten unterkühlter Flüssigkeiten [278].

Neben einer Vielzahl an phänomenologischen Beschreibungen des Nicht-Arrhenius-Verhaltens glasbildender Flüssigkeiten, wie beispielsweise der populäre Ansatz von Mauro *et al.* [279], ist das Vogel-Fulcher-Tammann (-Hesse) (VFT) [280–282] -Gesetz die am weitesten verbreitete und ergibt sich nach der Notation von Angell [283] mit

$$q(T) = q_0 \exp\left(\frac{D_q T_{\rm VF}^q}{T - T_{\rm VF}^q}\right).$$
(2.46)

Die ursprünglich für die Viskosität η formulierte Gleichung [284] wurde retrospektiv aus verschiedenen theoretischen Modellen hergeleitet, darunter der Adam-Gibbs-Theorie [85, 285] und der Theorie des freien Volumens [48]. Das VFT-Gesetz gilt für eine große Vielfalt an Glasbildnern in einem breiten Temperaturbereich oberhalb T_{g} [286] und prognostiziert eine Divergenz bei der sogenannten Vogel-Fulcher-Temperatur $T_{\rm VF}^q < T_{\rm g}$, die aufgrund der extremen erforderlichen Messzeiten jedoch nicht experimentell nachgewiesen werden kann und weiterhin kontrovers diskutiert ist [287]. Nichtsdestotrotz, aufgrund der häufigen Kopplung der strukturellen Relaxation mit der Viskosität, der dipolaren Relaxation und der Ionenleitung bei Temperaturen oberhalb T_{g} (vgl. Kapitel 2.1.4), wird die VFT-Gleichung auch oft angewandt, um die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, der mechanischen und dipolaren Relaxationszeit τ sowie den Gleichstromwiderstand ρ_{dc} zu charakterisieren [38, 131, 150, 235, 288, 289]. Der Vorfaktor q_0 ist dabei eine mikroskopische Zeitskala und ist invers proportional zur Häufigkeit, mit welcher die Teilchen versuchen die Energiebarriere, die mit ihrem jeweiligen Prozess verbunden ist, zu überwinden. Der Stärkeparameter D_q ist, wie die Fragilität m, ein Maß für die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und ist unter der Annahme, dass zwischen q_0 und $q(T_g)$ 16 Dekaden liegen [265], über

$$m = 16 + \frac{590}{D} \tag{2.47}$$

 $\mathbf{58}$

mit der Fragilität verbunden. Das untere Fragilitätslimit lässt sich somit von einem Arrhenius-Verhalten kaum unterscheiden und ergibt sich bei Stärkeparametern D > 100 mit m = 16. Glasbildner mit D-Werten über 50 weisen lediglich eine schwache Krümmung im Arrhenius-Plot auf und werden als *stark* bezeichnet, während *fragile* Glasbildner ein ausgeprägtes Super-Arrhenius-Verhalten mit ca. 5 < D < 20 offenbaren. Eine Obergrenze des Fragilitätswerts kann zum Beispiel aus der Korrelation der Fragilität mit der Thermodynamik des Glasübergangs von nichtpolymeren Glasbildnern auf $m_{\rm max} \approx 175$ abgeschätzt werden [290].

Die VFT-Gleichung erlaubt es, die Dynamik der Viskosität sowie der Reorientierungs-Relaxation von (unterkühlten) Flüssigkeiten in einem breiten Temperaturbereich zu charakterisieren. Außerdem wird das VFT-Gesetz mittlerweile in den meisten Arten von ionischen Glasbildnern, in denen die ionische Leitfähigkeit sehr hoch ist, als gültig anerkannt [291]. Obwohl die Anzahl anpassbarer Parameter relativ gering ist, zeigt die Methode im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit den Messdaten. Bei hohen Temperaturen zeigt sich jedoch häufig ein Übergang der Temperaturabhängigkeit der unterschiedlichen dynamischen Aspekte in ein Arrhenius-Verhalten oder seltener in eine weitere VFT-Abhängigkeit mit anderer Fragilität [117, 286]. Auch nahe T_{g} , beim Verlust des Gleichgewichtszustandes der unterkühlten Flüssigkeit, scheint die Aktivierungsenergie zu sättigen, wodurch unterschiedliche Dynamiken, wie die dipolare Relaxationszeit und die Viskosität, bei $T \lesssim T_{\rm g}$ erneut in eine Temperaturabhängigkeit gemäß der Arrhenius-Gleichung (2.12) übergehen [48, 292, 293]. Die ursprünglich phänomenologische VFT-Gleichung wurde nachträglich mit unterschiedlichen Theorien zum Glasübergang in Verbindung gebracht. Bemerkenswert ist ihre Herleitung aus der Freies-Volumen Theorie [294], die auf der Annahme beruht, dass jedem Molekül ein linear mit der Temperatur variierendes Volumen zur Verfügung steht, innerhalb dessen es sich frei bewegen kann. Der Glasübergang wird dabei mit dem Unterschreiten eines kritischen Werts dieses "freien" Volumens und der Ausbreitung feststoffartiger Regionen begründet [295]. Des Weiteren steht das VFT-Gesetz im Einklang mit der Adam-Gibbs Theorie [292]. Die in der Literatur etablierte Anwendung der VFT-Gleichung sowie die ausgezeichnete Beschreibung dielektrischer und rheologischer Messdaten in einem Temperaturund Frequenzbereich, der auch in dieser Arbeit betrachtet wird, begründen die Verwendung des VFT-Formalismus in der vorliegenden Datenauswertung.

2.2.3. Dynamiken von Glasbildnern

Die DS hat sich in der Vergangenheit als eine zentrale Messtechnik zur Untersuchung von mikroskopischen Dynamiken erwiesen, die die Glasbildung begleiten, und hat wesentlich zum Verständnis des Glasübergangs beigetragen. [47, 48, 91, 121, 296]. Der breite experimentell zugängliche Frequenzbereich und die selektive Detektion von dipolaren Dynamiken sowie Ladungstransportmechanismen erlauben einzigartige Einsichten in das dynamische Verhalten von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern. Auch im Rahmen dieser Arbeit stellt die DS die primäre Messmethode dar, weshalb im Folgenden die charakteristischen Relaxationsbeiträge, die in den dielektrischen Spektren von Glasbildnern zu beobachten sind, vorgestellt werden. Da sich die für diese Arbeit relevanten dynamischen Prozesse auf den α -Prozess sowie Sekundärprozesse beschränken, wird ausschließlich auf diese eingegangen. Für eine ausführlichere Charakterisierung der großen Vielfalt an dynamischen Prozessen in glasbildenden Materialien wird der/die LeserIn auf Referenzen [243, 253] verwiesen.

α -Prozess

In den meisten nichtpolymeren Glasbildnern mit permanenten Dipolen stellt der spektrale Beitrag der dipolaren Rotation den dominierenden Prozess im dielektrischen Spektrum dar und wird daher als α -Prozess bezeichnet [84]. In vielen Systemen ist die Dipolrelaxation bei hohen Temperaturen ($T \gg T_g$) an die translatorischen Dynamiken geknüpft [48]. In solchen Fällen spiegelt der α -Prozess die strukturelle Relaxation wider, die den Glasübergang bestimmt. Es ist daher nicht verwunderlich, dass der Beitrag der α -Relaxation einer glasbildenden Flüssigkeit im dielektrischen Spektrum oft stark verbreitert ist und meistens durch eine CD-Funktion (2.16) beschrieben werden kann [297]. Auch die Temperaturabhängigkeit des α -Prozesses zeigt bei Unterkühlung ein für Glasbildner charakteristisches Nicht-Arrhenius-Verhalten auf, das in den meisten Fällen durch die VFT-Gleichung (2.46) wiedergegeben werden kann [siehe Abbildung 2.15 (c)]. Ebenso ändert sich die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation, sobald das System nahe $T_{\rm g}$ aus dem Gleichgewicht fällt [246]. Das dynamische Verhalten des α -Prozesses spiegelt somit die drei Non's von Glasbildnern wider und eignet sich hervorragend zur Charakterisierung von unterkühlten Flüssigkeiten und Gläsern.

Bei ionisch leitenden Glasbildnern mit ausreichend hoher Leitfähigkeit, wie DESs, kann der α -Prozess durch den σ_{dc} -Beitrag im ε'' -Spektrum überlagert werden, lässt sich aber häufig dennoch an seinem Beitrag zum Realteil der Permittivität identifizieren. In vielen Ionenleitern spiegelt der Ionentransport die translatorische Dynamik des Systems wieder und ist eng mit der Viskosität sowie der α -Relaxation verbunden. Die gegenseitige Abhängigkeit dieser Dynamiken kann über die DSE-Beziehung (2.31) und die Walden-Regel (2.27) sowie ihre erweiterten Formen charakterisiert werden. Tatsächlich verläuft die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} und der Leitfähigkeitsrelaxationszeit τ_{σ} bei Temperaturen oberhalb T_{g} oft parallel zur α -Relaxationszeit τ_{α} [48, 202], so dass sich die Temperaturabhängigkeit der zwei Dynamiken in einem gemeinsamen Arrhenius-Plot darstellen lässt [43, 289]. Werden auch die Viskosität und die mechanische Relaxationszeit aufgetragen, kann der Zusammenhang zwischen rotatorischen und translatorischen Dynamiken sowie der Einfluss der Glaseigenschaften darauf untersucht werden.

Mit zunehmender Annäherung an den Glasübergang treten jedoch unterhalb etwa 1.2 $T_{\rm g}$ oft Entkopplungsphänomene zu Tage [233], so dass die Beziehungen zwischen translatorischer, rotatorischer und Ionendiffusionsdynamik nicht mehr adäquat durch die SE-, DSE- und NE-Gleichungen beschrieben werden können [117]. Erst durch Einführung eines Exponenten $0 \leq \xi \leq 1$, der in Analogie zur fraktionellen Walden-Regel (2.27) als Kopplungsparameter fungiert, können diese Gleichungen die experimentellen Daten korrekt beschreiben [298, 299]. Die Veränderungen der verschiedenen Diffusionsmechanismen sowie ihrer Beziehung untereinander können in verschiedenen, insbesondere in fragilen, unterkühlten Flüssigkeiten beobachtet werden [160, 161, 300–302]. Zur Erklärung der Entkopplungsphänomene gibt es verschiedene Erklärungsansätze, wie die Heterogenität von Glasdynamiken [162, 301, 302], sowie verschiedene Modellansätze [303, 304].



Abbildung 2.15.: Schematische doppelt-logarithmische Darstellung des dielektrischen Verlustspektrums eines nicht-leitenden dipolaren Glasbildners im relevanten Frequenzbereich bei Temperaturen um $T_{\rm g}$, in Anlehnung an Referenz [48]. Das komplexe Gesamtspektrum (rote Linie) setzt sich aus dem spektralen Beitrag der α -Relaxation (grün gestrichelt) sowie einer β -Relaxation (blau gestrichelt-punktiert) zusammen, welche als klar abgegrenzter Peak (a) oder als Schulter der Hauptrelaxation (b) das Spektrum bei höheren Frequenzen dominiert. Die Arrhenius-Darstellung (c) veranschaulicht die Unterschiede in den Temperaturabhängigkeiten der mittleren Relaxationszeiten der zwei Relaxationsprozesse. Sie basiert auf Referenzen [253, 305] und wird im Text diskutiert.

In der vorliegenden Arbeit werden die Beziehungen zwischen den verschiedenen Dynamiken von DESs untersucht. Dabei ist zu beachten, dass es sich nicht um unterkühlte Einkomponentenflüssigkeiten, sondern um Mehrkomponentensysteme handelt. Verschiedene Teilchen sind daher in unterschiedlichem Maße an verschiedenen und, wie dipolare Ionen, zum Teil auch an mehreren Dynamiken gleichzeitig beteiligt. Die beobachteten Kopplungs- und Entkopplungsphänomene sind daher hauptsächlich auf die Beziehungen zwischen den Dynamiken verschiedener Teilchen, einschließlich Ionen und Molekülen mit permanenten Dipolen, zurückzuführen, wie bereits durch NMR-Untersuchungen belegt wurde [306]. Insbesondere liegt der Fokus auf der wichtigen und bisher weitgehend vernachlässigten Rolle der Reorientierungsbewegung dipolarer Moleküle für den ionischen Ladungstransport in dieser neuartigen Materialklasse.

Sekundärprozesse

Neben der Hauptrelaxation lassen sich in den allermeisten glasbildenden Flüssigkeiten sekundäre Relaxationsprozesse bei Frequenzen oberhalb der α -Relaxation beobachten, die sowohl intra-, als auch intermolekularen Ursprungs sein können. Sekundäre Relaxationsprozesse dominieren die dielektrischen Eigenschaften von Gläsern bei deren Anwendungstemperaturen (meistens bei $T < T_g$) sowie bei technisch relevanten Frequenzen. Außerdem können sie auch in rheologischen Spektren beobachtet werden, weshalb ihre technische Relevanz nicht zu unterschätzen ist.

Der trägste sekundäre Prozess trägt bei Temperaturen um den Glasübergang wenige Frequenzdekaden oberhalb der α -Relaxation mit einem eindeutigen Relaxationspeak in $\varepsilon''(\nu)$ zum dielektrischen Spektrum bei [siehe Abbildung 2.15 (a)]. Dieser auch als langsamer β -Prozess bezeichnete Beitrag zu $\varepsilon(\nu)$ weist für gewöhnlich eine geringere Relaxationsstärke als der α -Prozess auf und kann häufig mit einer CC-Funktion (2.15) beschrieben werden, dessen Verbreiterung mit abnehmender Temperatur leicht zunimmt [307, 308]. Die Temperaturabhängigkeit ihrer Relaxationszeit τ_{β} unterhalb T_{g} folgt meist dem Arrhenius-Gesetz (2.12) [siehe Abbildung 2.15 (c)] und wird als eine charakteristische Eigenschaft von Relaxationen dieser Art angesehen [253]. Aufgrund der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten konvergieren die Relaxationszeiten der α - und β -Relaxation mit zunehmender Temperatur, sodass ihre Beiträge ab Temperaturen um $T_{\rm g}$ anfangen zu überlagern und zunehmend schwerer voneinander zu unterscheiden sind. Obwohl die genaue Erfassung der Relaxationszeit des langsamen β -Prozesses dadurch erschwert wird, scheint $\tau_{\beta}(T)$ in eine stärkere Temperaturabhängigkeit oberhalb der Glasübergangstemperatur überzugehen [253]. Der langsame β -Prozess, der auch als Johari-Goldstein (JG)-Relaxation bezeichnet wird, kann in der großen Mehrheit glasbildenden Materialien sowohl mit komplexen, als auch mit kleinen, relativ starren Molekülen beobachtet werden [296], wodurch intramolekulare Wechselwirkungen als Ursache ausgeschlossen werden können. Infolgedessen stellt die

JG-Relaxation eine inhärente Eigenschaft von Glasbildnern dar [274, 309], der, im Gegensatz zu Seitenkettenbewegungen, eine Rotation des gesamten Moleküls zu Grunde liegt [310]. Eine ausführlichere Charakterisierung der JG-Relaxation kann beispielsweise Referenz [310] entnommen werden.

Die konkrete mikroskopische Ursache der JG-Relaxation ist jedoch nicht abschließend geklärt und wird weiterhin kontrovers diskutiert [311–313]. Zwei prominente Erklärungsansätze auf mikroskopischer Skala stehen dabei im Fokus: nach dem Modell der "*Inseln der Beweglichkeit*" von Johari [314, 315] ist die Struktur einer unterkühlten Flüssigkeit aus verschiedenen Bereichen mit unterschiedlicher Dichte zusammengesetzt. Die Mehrheit des Glasbildners besteht demnach aus Bereichen mit einer hohen Teilchendichte, in welchen sich Moleküle kooperativ bewegen und in ihrer Gesamtheit den α -Prozess darstellen. Einige wenige Moleküle befinden sich jedoch auch in temporären Bereichen geringerer Dichte, in denen die intermolekularen Wechselwirkungen die Molekulardynamiken weniger stark beeinflussen und sich die Moleküle unabhängiger voneinander und somit schneller bewegen können. Dieser kleine Molekülanteil wird nach Johari als Ursache für die JG- β -Relaxation angeführt.

Eine zweiter populärer Ansatz ist die Betrachtung des Systemzustandes über eine potentielle Energielandschaft. Die ursprüngliche Idee von Goldstein [274] wurde von Stillinger *et al.* weiterentwickelt [233, 271, 316] und schreibt den langsamen β -Prozess der Überwindung von lokalen Feinstrukturen in der Energielandschaft zu, die auf kleinwinklige und/oder kleinräumige Bewegungen aller Moleküle im glasbildenden System zurückzuführen ist. Die anschließende, langsamere und kooperative Überwindung von großen Energiebarieren in der Potentiallandschaft stellt nach wie vor die α -Relaxation dar und führt zu einem Wechsel der lokalen Umgebung. Nach diesem Ansatz sind beide Prozesse unweigerlich miteinander verwandt. Weder das Modell von Johari, noch das von Goldstein können die JG-Relaxation in allen glasbildenden Flüssigkeiten universell beschreiben, weshalb sowohl die Suche, als auch die Frage nach einer gemeinsamen Ursache des langsamen β -Prozesses weiterhin besteht [311, 312].

In einigen Glasbildnern erscheint bei tiefen Temperaturen an Stelle eines eigenständigen JG-Peaks lediglich ein zusätzlicher $\varepsilon''(\nu)$ -Beitrag an der Hochfrequenzflanke des α -Peaks. Dieser Beitrag wird als "*excess wing*" (EW) bezeichnet [317] und führt zu einer Änderung in der Steigung des α -Hochfrequenzflügels, die mit einem Potenzgesetz beschrieben werden kann [47, 318] und bei erhöhten Temperaturen verschwindet. Ursprünglich wurde angenommen, dass der EW und die JG-Relaxation auf unterschiedliche Prozesse zurückzuführen sind und eine Unterteilung von Glasbildnern in zwei Klassen erforderlich wäre [308, 319]. Inzwischen legen Aging-Experimente [318, 320] sowie dielektrische Experimente bei erhöhtem Druck [162, 321] nahe, dass der EW seinen Ursprung in einem Relaxationspeak hat, welcher wie in Abbildung 2.15 (b) mit einer CC-Funktion charakterisiert werden kann [297, 318, 322, 323] und von der α -Relaxation überlagert wird [297]. Somit lassen sich die Unterschiede zwischen Glasbildnern mit EW und Glasbildnern mit JG-Relaxation lediglich auf unterschiedliche Temperaturentwicklungen ein und derselben Dynamik zurückführen [297]. Die mikroskopische Ursache des EWs wird dennoch nach wie vor stark diskutiert und gilt bis heute als nicht abschließend geklärt [308]. Ein intermolekularer Ursprung gilt jedoch als sehr wahrscheinlich [308, 324]

Neben Sekundärrelaxationen, wie der JG-Relaxation und dem excess wing, deren Ursprung auf intermolekularen Bewegungen basiert, können auch weitere Relaxationsprozesse, deren Ursprung jedoch in intramolekularen Dynamiken liegt, zum dielektrischen Spektrum beitragen. In Glasbildnern mit komplexen Molekülen können innermolekulare Bewegungen einzelner Molekülteile zu einer Fluktuation des Dipolmoments und somit zu einem Relaxationsbeitrag in $\boldsymbol{\epsilon}(\nu)$ führen [310]. Häufig fällt dieser Beitrag jedoch sehr gering aus und wird durch Prozesse mit größerer Relaxationsstärke überdeckt. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen solche Sekundärprozesse den dominierenden Beitrag zum dielektrischen Spektrum leisten, wie beispielsweise Seitenkettenbewegung in Polymeren [325]. Im Allgemeinen kommen diese schnellen Dynamiken bei höheren Frequenzen als die α -Relaxation und in einem ähnlichen Frequenzbereich wie die JG-Relaxation zu Tage, weshalb ihre Unterscheidung nicht trivial ist [310]. Diese Art der Relaxation ist keine universelle Eigenschaft von Glasbildnern, jedoch ermöglicht ihre Berücksichtigung in der Auswertung von dielektrischen Spektren, insbesondere bei tiefen Temperaturen,

eine präzisere Charakterisierung anderer Dynamiken, wie der strukturellen oder der JG-Relaxation.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Untersuchung der Hauptrelaxationsdynamik von Dipolen im Vergleich zur strukturellen Relaxation sowie der ionischen Leitfähigkeit. Sekundärrelaxationen spielen in diesem Kontext lediglich eine untergeordnete Rolle in der Interpretation der experimentellen Ergebnisse. Aufgrund des experimentellen Mehraufwandes, der mit einer genauen Klassifikation von Sekundärrelaxationen nach der Art ihrer mikroskopischen Ursache verbundenen ist [310], und der marginalen Relevanz für diese Arbeit werden sekundäre Relaxationsprozesse im Folgenden lediglich entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens im Spektrum als β -, γ -, ... Relaxation bezeichnet und nicht genauer klassifiziert.

2.3. Grundlagen der Rheologischen Spektroskopie

Die Rheologie ist die Lehre vom Fließ- und Verformungsverhalten von Flüssigkeiten und eines der ältesten Forschungsgebiete der Physik [326]. Die mechanische Spektroskopie von Flüssigkeiten erlaubt über makroskopische Messgrößen Einblicke in mikroskopische Vorgänge wie Diffusions- und Relaxationsprozesse. Im Gegensatz zur dielektrischen Spektroskopie, die selektiv gegenüber der Dynamik von Dipolen und geladenen Teilchen empfindlich ist, erfasst die rheologische Spektroskopie (RS) die mechanische Antwort des Gesamtsystems und somit seine strukturelle Antwort. Die komplementären rheologischen Untersuchungen in dieser Arbeit wurden in Kooperation mit dem Lehrstuhl der Experimentalphysik 3 an der Technischen Universität Dortmund durchgeführt. Sie liefern wertvolle Informationen über das Fließverhalten der untersuchten Proben und erlauben im Vergleich zu Ergebnissen aus dielektrischen Experimenten einzigartige Rückschlüsse über das temperatur- und frequenzabhängige Verhalten der unterschiedlichen Dynamiken, wie den Glasübergang, in den flüssigen Ionenleitern. Im Folgenden werden die rheologischen Messgrößen eingeführt und das viskoelastische Verhalten von Flüssigkeiten im linear-viskoelastischen Regime behandelt.
2.3.1. Rheologische Messgrößen

Wenn ein Probenmaterial zwischen zwei parallele, identische Platten der Fläche Amit einem konstanten Plattenabstand h eingespannt wird, lassen sich die unterschiedlichen rheologischen Messgrößen mithilfe eines einfachen Scherexperiments intuitiv herleiten [327, 328]. Wird die obere Platte mit einer konstanten tangentialen Kraft F um die Strecke Δx horizontal verschoben, wie in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt, während die untere Platte unbewegt bleibt, so spannt sich ein Scherwinkel γ zwischen der oberen und unteren Platte auf. Die mechanische Antwort des Probenmaterials kann dabei zwischen zwei extremen rheologischen Sachverhalten eingeordnet werden. Für das *ideal-viskose Fließverhalten* von Flüssigkeiten induziert die Scherkraft F unter schichtförmigen, auch laminar bezeichneten, Fließbedingungen und der Annahme, dass die Messprobe an beiden Platten haftet, das heißt nicht rutscht oder gleitet, eine Schubspannung

$$\sigma_{\rm m} = \frac{F}{A} \tag{2.48}$$

im Probenmaterial. Die Schubspannung führt zu einer Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \,, \tag{2.49}$$

die durch die Geschwindigkeit v, mit der die oberen Platte verschoben wird, definiert ist. Die Fließgeschwindigkeit der Probe nimmt mit zunehmendem Abstand von der



Abbildung 2.16.: Schematische Darstellung eines Scherexperiments in Anlehnung an Referenz [328], bei dem graduelle Scherströmungen im Probenmaterial auftreten, sobald die obere Platte bewegt wird, während die untere Platte statisch bleibt.

unteren Platte zu und weißt somit ein Gefälle auf, während die Scherrate über die gesamte Probe hinweg konstant bleibt. Das Newtonsche Viskositätsgesetz

$$\sigma_{\rm m} = \eta_0 \, \dot{\gamma} \tag{2.50}$$

gibt das Verhältnis zwischen der Schubspannung und der Scherrate an und beschreibt das irreversible und kontinuierliche Fließverhalten ideal-viskoser Flüssigkeiten. Gleichung (2.50) gilt vor allem für niedermolekulare Flüssigkeiten [328]. Die Nullscherviskosität η_0 , oder einfach Viskosität, beschreibt die Zähigkeit eines Materials und charakterisiert die Reibungskräfte, die in einer Scherbewegung auf gegeneinander verschobene Moleküle wirkt. In ideal-viskosen Flüssigkeiten stellt η eine Materialkonstante dar und ist unabhängig von der Scherbelastung [328]. In einem Ersatzschaltbild kann das Verhalten einer ideal-viskosen Flüssigkeit mit einem Dämpfer modelliert werden. Im Gegensatz zur rein viskosen Flüssigkeit steht das *ideal-elastische*, das heißt reversible, *Deformationsverhalten* eines Festkörpers. Für dieses Extrem ergibt sich unter der Annahme einer homogenen Verformung der Messprobe und Wandhaftung im Zwei-Platten-Modell nach Abbildung 2.16 eine Scherdeformation

$$\gamma = \frac{\Delta x}{h} \tag{2.51}$$

des Probenmaterials, die auch Scherung genannt wird und von der Scherdistanz Δx der oberen Platte und dem Plattenabstand h abhängt. Dabei stellt die Scherrate $\dot{\gamma} = \delta \gamma / \delta t$ die Geschwindigkeit der Deformation dar. Im reversibel-elastischen Deformationsbereich (bei niedrigen γ -Werten), dem sogenannten linear-elastischen Bereich, ist das Verhältnis zwischen der Schubspannung und der Scherung durch das Elastizitätsgesetz von Hooke

$$G_{\infty} = \frac{\sigma_{\rm m}}{\gamma} \tag{2.52}$$

gegeben. Das Scher- oder Schubmodul G_{∞} beschreibt dabei die Steifigkeit eines Materials und gibt Auskunft über die Stärke von intermolekularen Wechselwirkungen. In einem Ersatzschaltbild lässt sich das Verhalten eines ideal-elastischen Festkörpers mit einer Feder darstellen. Die meisten realen Systeme weisen jedoch gleichzeitig viskoses, als auch elastisches Verhalten auf und werden deshalb als *viskoelastisch* bezeichnet. Das rheologische Verhalten viskoelastischer Flüssigkeiten lässt sich im Maxwell-Modell durch einen völlig viskosen Dämpfer in Reihe mit einer völlig elastischen Feder darstellen, die unabhängig voneinander ausgelenkt werden können [329, 330]. Auf den Dämpfer und die Feder wirkt somit dieselbe Schubspannung ($\sigma_{\rm m}^{\rm visko} = \sigma_{\rm m}^{\rm elast}$), die zu einer Deformation der Probe führt. Diese setzt sich additiv aus beiden Komponenten zusammen ($\gamma = \gamma_{\rm m}^{\rm visko} + \gamma_{\rm m}^{\rm elast}$) und erlaubt die mechanische Antwort des Gesamtsystems durch eine Kombination des Newtonschen Viskositätsgesetzes (2.50) und des Hookschen Elastizitätsgesetzes (2.52) mihilfe der Gesamtscherrate

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{\text{visko}} + \dot{\gamma}_{\text{elast}} = \frac{\sigma_{\text{m}}}{\eta_0} + \frac{\dot{\sigma}_{\text{m}}}{G_{\infty}}$$
(2.53)

auszudrücken. Im Gegensatz dazu werden viskoelastische Festkörper im sogenannten Kelvin/Voigt-Modell durch eine Parallelschaltung von Dämpfer und Feder beschrieben. Die Deformation ist dabei durch einen der beiden Anteile gegeben und die rheologische Antwort des Systems ergibt sich aus der Summe der beiden Schubspannungskomponenten. Beide Modelle sind nicht immer ausreichend, um die mechanischen Eigenschaften realer Materialien alleine adäquat beschreiben zu können, weshalb auch anspruchsvollere Modelle existieren, die häufig eine Mehrfachschaltung der bisher eingeführten Ersatzschaltbildelemente umfasst [330].

Wenn die angelegte Scherung nicht, wie bisher angenommen, konstant ist, sondern, wie in dynamisch-mechanischen Relaxationsexperimenten, periodisch mit der Kreisfrequenz ω schwingt

$$\boldsymbol{\gamma}(t) = \gamma_0 \, e^{i\omega t} \,, \tag{2.54}$$

wirkt die nun ebenfalls frequenzabhängige Schubspannung $\boldsymbol{\sigma}_{\rm m} = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}$ nicht instantan, sondern um den Winkel δ phasenverschoben auf eine viskoelastische Flüssigkeit [331]. Um die Relaxationsinformation beizubehalten, werden die rheologischen Messgrößen komplex ausgedrückt. Aus dem Newtonschen Viskositätsgesetz (2.50) ergibt sich somit die komplexe Viskosität

$$\boldsymbol{\eta} = \boldsymbol{\eta}' + i\boldsymbol{\eta}'' = \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}}}{\dot{\boldsymbol{\gamma}}} \tag{2.55}$$

und aus dem Hookschen Elastizitätsgesetz (2.52) der komplexe Schubmodul

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{G}' + i\boldsymbol{G}'' = \frac{\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}}}{\boldsymbol{\gamma}} \,. \tag{2.56}$$

Die Messgrößen aus der rheologischen Spektroskopie ähneln denen aus der Dielektrik stark. Das liegt vor allem an der ähnlichen Messmethode, auf die in Kapitel 4.4 näher eingegangen wird. Eine Zusammenfassung der verschiedenen mechanischen Größen und ihrer Beziehungen zueinander ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Der komplexe Schubmodul und die komplexe Viskosität sind die mechanischen Analoga zum komplexen dielektrischen Modulus und dem komplexen elektrischen Widerstand. Ebenso, stellen die Inversen der beiden Größen, die Komplianz J und die Fluidität F, die Pendants zur komplexen Permittivität und zur komplexen Leitfähigkeit dar. Darüber hinaus sind Schubmodul und Komplianz über den Faktor $i\omega$ mit der Fluidität und der Viskosität verknüpft, sodass jede komplexe mechanische Messgröße denselben Informationsgehalt hat. Wie bei den Spektren der verschiedenen dielektrischen Größen, hat jedoch auch die Darstellung der unterschiedlichen rheologischen Messgrößen ihre individuellen Vorteile.

Abbildung 2.17.: Übersicht über die unterschiedlichen mechanischen Messgrößen und ihre Beziehungen untereinander in Anlehnung an Referenz [332].

2.3.2. Dynamik mechanischer Prozesse

Wird eine periodische Scherung, wie in Gleichung (2.54), auf das Maxwell-Modell für viskoelastische Fluide angewandt, so ergibt sich aus der Differentialgleichung (2.53) ein frequenzabhängiger Ausdruck für den Schubmodul [330]

$$\boldsymbol{G}(\omega) = G_{\infty} \frac{i\omega\tau_{\rm G}}{1+i\omega\tau_{\rm G}} = G_{\infty} \left(1 - \frac{1}{1+i\omega\tau_{\rm G}}\right).$$
(2.57)

Die Real- und Imaginärteile von G, die als Speichermodul G' und Verlustmodul G'' bezeichnet werden, stellen ein Maß für die gespeicherte bzw. in Wärme umgewandelte Deformationsenergie dar und ergeben sich entsprechend mit

$$G'(\omega) = G_{\infty} - \frac{G_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau_{\rm g}^2} \tag{2.58}$$

$$G''(\omega) = G_{\infty} \frac{\omega \tau_{\rm G}}{1 + \omega^2 \tau_{\rm G}^2}.$$
(2.59)

Die Frequenzabhängigkeit von G ähnelt der Debye-Relaxation, jedoch mit einem gespiegelten Realteil, und ist in Abbildung 2.18 (a, b) dargestellt. Das Speichermodul steigt mit ansteigender Frequenz stufenförmig an und erreicht bei hohen Frequenten ein Plateau bei G_{∞} . Wie bei einer dipolaren Relaxation, ist die G' Stufe von einem Peak im Verlustmodul begleitet. Die Position der beiden spektralen Features ist durch die Scherrelaxationszeit $\tau_{\rm G} = 1/2\pi\nu_{\rm G}$ gegeben. $\tau_{\rm G}$ beschreibt die Zeit, die ein mechanisch angeregtes System benötigt, um in seinen Ruhestand zurückzukehren und wird in der Literatur häufig als die strukturelle Relaxationszeit eines Systems interpretiert. Im Maxwell-Modell entspricht das mechanische Verhalten von Flüssigkeiten bis zu diesem Zeitpunkt dem Verhalten von Festkörpern [242]. Die Scherrelaxationszeit ergibt sich mit $\tau_{\rm G} = \eta_0/G_{\infty}$ aus dem Hochfrequenz-Grenzwert des Speichermoduls G_{∞} und der Nullscherviskosität η_0 . Letztere kann als das mechanische Analogon zum dc Widerstand angesehen werden und lässt sich anhand des η' -Spektrums bestimmen. Aus der Übersicht in Abbildung 2.17 ergibt sich der Realteil der komplexen Viskosität aus

$$\eta'(\omega) = \frac{G''(\omega)}{\omega} = G_{\infty} \frac{\tau_{\rm G}}{1 + \omega^2 \tau_{\rm G}^2}, \qquad (2.60)$$



Abbildung 2.18.: Doppelt-logarithmische Auftragung des Schubmoduls $G(\nu)$ und des Realteils der Viskosität η' einer exemplarischen viskoelastischen Flüssigkeit nach dem Maxwell-Modell bei drei unterschiedlichen Temperaturen. Die schwarzen Kreise markieren die Relaxation bei $\nu_{\rm G} = 1/2\pi\tau_{\rm G}$.

was zu einem frequenzabhängigen Verhalten, wie in Abbildung 2.18 (c) dargestellt, führt. Bei niedrigen Frequenzen weist $\eta'(\nu)$ ein Plateau auf, an dem die Nullscherviskosität $\eta(\nu \to 0) = \eta_0$ abgelesen werden kann. Bei Frequenzen jenseits des Relaxationsprozesses nimmt η' ab und fällt mit steigender Frequenz gemäß dem Potenzgesetz ~ ν^{-2} . Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die Relaxationskurven in allen drei Spektren zu höheren Frequenzen. Mit steigender Temperatur nimmt auch die Wechselwirkung zwischen den Partikeln ab und damit auch die Werte für die Nullscherviskosität. Auf die Temperaturabhängigkeit der strukturellen sowie der Scherrelaxationszeit und der Viskosität in glasbildenden Flüssigkeiten wurde in Kapitel 2.2 bereits näher eingegangen.

In realen Systemen ist das Maxwell-Modell häufig nicht mehr in der Lage, mechanische Spektren adäquat beschreiben zu können, da die relaxatorischen Features oft verbreitert sind. Wie in dielektrischen Spektren dipolarer Relaxationen, kann dieses Phänomen einer Verteilung der Relaxationszeiten zugeschrieben [333] und, ebenfalls analog zu DS-Spektren, mit einer HN-Erweiterung von Gleichung (2.57) mit

$$\boldsymbol{G}(\omega) = G_{\infty} - \frac{G_{\infty}}{\left[1 + \left(i\omega\tau_{\rm G,\,HN}\right)^{1-\alpha_{\rm HN}}\right]^{\beta_{\rm HN}}}$$
(2.61)

phänomenologisch beschrieben werden. Dabei ist der CD-Fall in den meisten Fällen bereits ausreichend, um $G(\nu)$ akkurat wiederzugeben [43, 259–261]. Die Mittelwerte der Scherrelaxationszeiten können, wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, ermittelt werden und werden in der Literatur häufig mit den dielektrischen Relaxationszeiten verglichen. Obwohl die mittleren Relaxationszeiten von ε und G in einigen Fällen übereinstimmen [259], fällt $\langle \tau_{\rm G} \rangle$ in vielen glasbildenden Materialien kleiner als $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ aus, ohne dass der Quotient der beiden Messgrößen einem bestimmten Muster folgt [334–336]. Wie bereits von Angel *et al.* angemerkt [85] ändert sich die Relaxationszeit selber, wenn sich der Art der Spketraldarstellung ändert, weshalb Daten aus verschiedenen Spektroskopiemethoden auf eine konsistente Weise, in diesem Fall die dielektrische Permittivität und die Komplianz, miteinander verglichen werden sollten.

Die Komplianz, die auch als mechanische Nachgiebigkeit bezeichnet wird, kann über eine Änderung der Schubspannung $\sigma_{\rm m}$ und Messung der so induzierten Deformation $\gamma(\nu) = \mathbf{J}(\nu) \sigma_{\rm m}(\nu)$ direkt bestimmt werden. Aufgrund der einfachen Verknüpfung zum Schubmodul, wie in der Übersicht in Abbildung 2.17 präsentiert, kann $\mathbf{J}(\nu)$ aber auch ohne eine zusätzliche Messung erhalten werden. In Abbildung 2.19 sind die J-Spektren einer exemplarischen viskoelastischen Flüssigkeit zusammen mit dem dazugehörigen Realteil der Fluidität $F'(\nu)$ doppelt-logarithmisch dargestellt. Beide komplexe Spektren lassen sich phänomenologisch in Analogie zu Gleichung (2.44) aus der Dielektrik mit

$$\boldsymbol{J}(\omega) = J_{\infty} + \frac{\Delta J}{\left[1 + (i\omega\tau_{\mathrm{J,HN}})^{1-\alpha_{\mathrm{HN}}}\right]^{\beta_{\mathrm{HN}}}} + i\frac{F_0}{\omega}$$
(2.62)

charakterisieren [337, 338]. Die ersten beiden Terme beschreiben das Relaxationsverhalten der Scherkomplianz in Form einer HN-Funktion mit der charakteristischen Relaxationszeit $\tau_{\rm J, HN}$. Da $\tau_{\rm J, HN}$ das strukturelle Relaxationsverhalten des Systems wiedergibt und im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichsgröße derselben dient, wird sie im Folgenden als die strukturelle Relaxationszeit bezeichnet. Die Relaxationstärke $\Delta J = J_{\rm s} - J_{\infty}$ ergibt sich aus der Differenz der statischen $J_{\rm s} = J'(\nu \to 0)$ und der instantanen Scherkomplianz J_{∞} . Der letzte Term in Gleichung (2.62) beschreibt die viskose Strömung mit der stationären Fluidität $F_0 = 1/\eta_0$ und trägt nur zu J" und F' bei. Somit wird $J'(\nu)$ nur durch die elastischen Beiträge bestimmt. In Abbildung 2.19 sind die Spektren für den CD-Fall mit $\beta = 0.7$ für drei unterschiedliche Temperaturen dargestellt. Sie zeigen einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf wie die dielektrische Spektren ($\varepsilon', \varepsilon'', \sigma'$) eines dipolaren Ionenleiters: J' zeigt eine ausgeschmierte Stufe bei $\nu_{\rm J} = 1/2\pi \langle \tau_{\rm J} \rangle$ mit Höhe ΔJ , die bei hohen Frequenzen abnimmt und sich dem Hochfrequenz-Grenzwert J_{∞} annähert. Die J'-Relaxationsstufe ist von einem Peak in J'' begleitet. Dieser ist von einem Nullscherviskositätsbeitrag, der in J" einem ν^{-1} -Potenzgesetz folgt, teilweise überlagert, weshalb lediglich die rechte ausgeschmierte Flanke des Relaxationspeaks bei höheren Frequenzen zu sehen ist. Die linke Flanke folgt im CD-Fall einer ν^1 -Abhängigkeit und ist durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Der Realteil der Fluidität fungiert als Pendant zu σ' und weist bei niedrigen Frequenzen ein F_0 -Plateau auf (mit gestrichelten Linien dargestellt), das mit zunehmender Frequenz durch den Relaxationsbeitrag überlagert wird, der F' im Hochfrequenzbereich dominiert. J' eignet sich somit vor allem zur Charakterisierung der elastischen Aspekte der Molekularströmung, während F' die viskosen Eigenschaften viskoelastischer Materialien besser wiedergibt [339]. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren in Abbildung 2.19 erfolgt ebenfalls in Analogie zur der in dielektrischen Spektren. Mit einem Anstieg in



Abbildung 2.19.: Doppelt-logarithmische Auftragung einer beispielhaften Komplianz $J(\nu)$ und des entsprechenden Realteils der Fluidität F' für den CD-Fall von Gleichung (2.62) mit $\beta = 0.7$ bei drei verschiedenen Temperaturen. Die schwarzen Kreise markieren die charakteristische Frequenz $\nu_{\rm J}$ der mechanischen Relaxation.

der Temperatur verschieben sich die strukturellen Relaxationsbeiträge zu höheren Frequenzen, während sich das Plateau der stationären Fluidität F_0 erhöht bzw. die Nullscherviskosität sinkt.

Rheologische Spektren können, wie dielektrische, mithilfe von Ersatzschaltkreisen ausgewertet werden (siehe Kapitel 2.1.5). Das so gewonnene temperaturabhängige Verhalten der Nullscherviskosität η_0 , die der Einfachheit halber im Folgenden als Viskosität η bezeichnet wird, und die Temperaturabhängigkeit der mittleren strukturellen Relaxationszeit aus der Komplianz $\langle \tau_J \rangle$, stellen wichtige Vergleichsgrößen zu den aus der DS gewonnenen Parametern dar. Eine Gegenüberstellung der verschiedenen, auf diese Weise erfassten Dynamiken hat sich in der Literatur für eine Reihe von unterschiedlichen ionenleitenden Glasbildnern bereits als nützlich erwiesen [43, 196, 289, 336, 339] und wird daher auch in dieser Arbeit verwendet. Insbesondere in komplexen Systemen wie DESs können somit die Unterschiede zwischen Ionen-, Reorientierungs- und Strukturdynamiken aufgedeckt und die Rolle der glasbildenden Eigenschaften untersucht werden.

3. Deep Eutectic Solvents

Stark eutektische Lösungsmittel oder auch Deep Eutectic Solvents stellen eine wichtige Klasse eutektischer Mehrkomponentensysteme dar, die aufgrund ihrer kostengünstigen, nutzer- und umweltfreundlichen Eigenschaften sowie ihrer breiten Vielfalt an potentiellen Anwendungsgebieten in den Forschungsschwerpunkt der letzten Jahre gerückt sind. Insbesondere die hohe Ionenleitfähigkeit einiger Vertreter dieser neuartigen Materialgruppe macht ihre Verwendung als Elektrolyt in elektrochemischen Anwendungen, wie Energiespeichersystemen [28, 34, 38], zu attraktiven Alternativen zu herkömmlichen Lösungsmitteln und Elektrolyten, welche häufig leicht entflammbar und toxisch sind [15, 340–343]. Da DESs aus einer Kombination von ionischen und dipolaren Komponenten bestehen, ist die Untersuchung ihrer jeweiligen Einzeldynamiken sowie deren übergreifenden systemweiten Dynamiken von fundamentalem Forschungsinteresse. Insbesondere der Ionentransportmechanismus ist für elektrochemische Anwendungen von entscheidender Wichtigkeit. Ein besseres Verständnis des Zusammenspiels der unterschiedlichen Dynamiken in DESs, wie der dipolaren Rotation und der Viskosität, ist daher essentiell, um ein besseres Verständnis der Ionendiffusion sowohl in DESs als auch in anderen ionenbasierten flüssigen Systemen mit dipolaren Komponenten zu erlangen.

Die Entdeckung von DESs hat ihren Ursprung in der Erforschung von ionischen Flüssigkeiten, den sogenannten Ionic Liquids. IL sind Salze, die aufgrund ihrer sperrigen und asymmetrischen Molekülstruktur auch bei RT im flüssigen Aggregatzustand vorliegen können [344], und, da sie vollständig aus Ionen bestehen, eine hohe ionische Leitfähigkeit haben. Vorteilhafte Materialeigenschaften, wie ein breites elektrochemisches Stabilitätsfenster, ein niedriger Dampfdruck und ihre Nichtentflammbarkeit, qualifizierten ILs als geeignete Kandidaten für verschiedene Anwendungen, wie z.B. als Lösungsmittel oder als Flüssigelektrolyt [345–347]. Ihre hohen Kosten sowie teilweise gravierende ökologische Nachteile [346, 348–350] führten jedoch zur Suche nach nachhaltigeren Alternativen. In diesem Kontext gelang Abbott *et al.* mit ihrer Pionierarbeit zu Beginn des neuen Jahrtausends [351–353] die Entdeckung der DESs, welche aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften zu ILs

ursprünglich jedoch fälschlicherweise, als neue Klasse derselben bezeichnet wurden. Die DESs der ersten Generation basieren auf Mischungen von quaternären Ammoniumsalzen mit Wasserstoffbrückenbindungsdonoren (hydrogen bond donators, HBDs) und stellen bis heute die etablierteste von inzwischen vier Gattungen von DESs dar [23, 354]. In der aktuellen Klassifizierung werden sie als Typ III DESs bezeichnet und unterscheiden sich somit stark von den drei übrigen Gattungen, die jeweils auf (hydrierten) Metallhalogeniden basieren. Im Gegensatz zu ILs, die aus Assoziationen diskreter Kationen und Anionen bestehen, handelt es sich bei DESs um eutektische Stoffgemische aus Lewis- oder Brønsted-Säuren und -Basen [23]. Die Komponenten werden während der Synthese in einem adäguaten stöchiometrischen Verhältnis miteinander vermengt und optional gemörsert und/oder erhitzt [355], bis ein homogenes Gemisch entsteht, das bei RT meist flüssig ist. Auf mikroskopischer Ebene werden dabei die ionischen Bindungen zwischen den Kationen und Anionen der Salze durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit den molekularen HBDs aufgebrochen, wodurch sowohl die Kationen, welche als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren (hydrogen bond acceptor, HBAs) agieren, als auch die HBDs um die Anionen konkurrieren [25, 276, 277]. In Kombination mit weiteren intermolekularen Wechselwirkungen [276, 356, 357], die gleichfalls mit einer Erhöhung der Komplexität der molekularen Umgebung und somit einem Anstieg der Entropie einhergehen [358], wird die Kristallisationsfähigkeit der einzelnen Startkomponenten unterbunden [353]. Dadurch bildet sich aus der Salz-HBD-Mischung in einem bestimmten molaren Zusammensetzungsbereich ein Eutektikum [22, 359], das eher einem molekularen Lösungsmittel als einem IL oder einer wässrigen Lösung ähnelt [360].

Das Phasenverhältnis eutektischer Systeme wird häufig durch ein Phasendiagramm als Funktion der Zusammensetzung und der Temperatur beschrieben. Ein schematisches Beispiel ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Während die Ausgangskomponenten A und B bei ihrer jeweiligen Schmelztemperatur $T_{\rm m}$ einen direkten Übergang von der flüssigen in die feste Phase zeigen, liegt die Liquiduslinie des Gemisches (rote Linie) stets unterhalb der linearen Interpolation der Schmelztemperaturen der reinen Ausgangsstoffe. Bei der sogenannten eutektischen Zusammensetzung erreicht die Reduktion der Schmelztemperatur $\Delta T_{\rm m}$ ihr Maximum und definiert



Abbildung 3.1.: Schematisches Phasendiagramm einer binären Mixtur aus den Komponenten A und B nach Referenz [361]. Der Schmelzpunkt der Mischung (T_m) liegt unterhalb der Schmelzpunkte der Einzelkomponenten T_m^A und T_m^B und ist stark vom Mischungsverhältnis abhängig. Am eutektischen Punkt weist die Mischung die eutektische Zusammensetzung sowie die größte Schmelzpunktreduktion ΔT_m auf.

zusammen mit der niedrigsten Schmelztemperatur für alle Mischungsverhältnisse, der eutektischen Temperatur, den eutektischen Punkt (schwarzer Kreis). Wird das Gemisch über den eutektischen Punkt hinaus weiter abgekühlt, erstarrt es als homogene Lösung beider Komponenten. Bei allen anderen Zusammensetzungen geht beim Unterschreiten der Liquiduslinie nur eine Komponente in den festen Aggregatzustand über, so dass eine heterogene Suspension entsteht. Der Name "DES" leitet sich von der Tatsache ab, dass der Schmelzpunkt des eutektischen Gemisches weit unterhalb der Schmelzpunkte der Startkomponenten liegt. Dabei gilt, dass eine ausgeprägtere Wasserstoffbrückenbindungsfähigkeit der Komponenten allgemein mit einer stärkeren Abnahme des Gefrierpunktes einhergeht [362]. Oft liegt dieser sogar unterhalb der RT, so dass viele DESs bei RT flüssig sind [353]. Ein typisches Beispiel ist die stark eutektische Mischung von Cholinchlorid (ChCl), einem kostengünstigen und kompostierbaren Salz [363], und Harnstoff (urea) im Molverhältnis 1:2, genannt *reline* (dt. Relin), die zu den ersten synthetisierten DESs gehört [352]. Während die Schmelzpunkte der Ausgangskomponenten bei 302 °C bzw. 133 °C liegen, beträgt der Schmelzpunkt von Relin 12 °C, so dass es bei RT flüssig ist [352, 353]. In einer engeren Definition des Gattungsbegriffs DES sind nur jene eutektischen Mischungen DESs, deren Schmelzpunkte unterhalb der Schmelzpunkte einer idealen flüssigen Mischung der Komponenten liegen [359].

Die physikalischen Eigenschaften von DESs sind in hohem Maße von ihren einzelnen Komponenten und deren Mischungsverhältnis, dem Wassergehalt, der Temperatur und dem Druck abhängig. DESs weisen eine Vielzahl positiver Eigenschaften auf, die denen von ILs ähneln. Dazu zählen eine hohe chemische sowie thermische Stabilität, eine niedrige Volatilität und Nichtentflammbarkeit [17, 18, 364]. Die Anpassungsfähigkeit der physikalischen Eigenschaften von DESs sowie deren breite Komponentenvielfalt sind jedoch stärker ausgeprägt, da diese im Gegensatz zu ILs keinen stöchiometrischen Einschränkungen unterliegen [362]. In Kombination mit einer simpleren und kostengünstigeren Synthese [22], einer guten Kompostierbarkeit [20] sowie einer allgemeinen Verfügbarkeit von hochreinen, günstigen Ausgangsmaterialien stellen DESs somit eine überlegene Alternative zu ILs dar [17, 19, 365–368]. Sofern die Komponenten von DESs biobasiert und biologisch erneuerbar sind, das heißt natürlichen Ursprungs sind, werden sie als NADESs (engl. natural DESs) bezeichnet [21, 369]. NADESs bestehen hauptsächlich aus pflanzlichen Primärmetaboliten und werden häufig mit quaternären Ammoniumsalzen und HBDs hergestellt, wodurch sie oft in die Kategorie der Typ III DESs fallen [19]. Im Vergleich zu herkömmlichen DESs weisen die nachhaltigeren NADESs eine niedrige Toxizität und eine schwächere Volatilität auf [19, 24, 370], wodurch sie den Grundprinzipien der grünen Chemie entsprechen [371].

DESs und NADESs weisen ähnliche Anwendungsgebiete wie ILs auf, wobei ihre kostengünstigeren und sichereren Inhaltsstoffe selbst eine Verwendung im Lebensmittel- und Pharmabereich ermöglichen [368, 372–375]. Gegenwärtig finden sie in einer Vielzahl an Bereichen Anwendung, darunter als umweltfreundliche Alternativen zu molekularen Lösungsmitteln in der Synthese [22, 376, 377], als Extraktionsund Trennungslösemittel [26, 30, 362, 378], in der CO₂-Speicherung [367, 379], in der Biodieselproduktion [380–382] sowie in verschiedenen elektrochemischen Anwendungen [341, 383–385]. Auch die Verwendung von ionisch hochleitenden DESs mit einem breiten elektrochemischen Fenster als umweltfreundliche Elektrolyte in Energiespeichern [27–32, 34–41], ist eine intensiv untersuchte Möglichkeit. Dabei sind vor allem DESs, die geeignete Ionen enthalten, wie z.B. Li⁺ für Lithiumionen-Batterien oder günstige Zn-basierte Elektrolyte [32, 352, 386–390], von besonderem Interesse. Mögliche Kandidaten sind DESs, die durch Mischen eines entsprechenden Salzes mit einem HBD hergestellt werden [34, 391–393]. Ein alternativer Ansatz ist die Zugabe vergleichsweise geringer Mengen (einige mol%) eines Salzes zu einem kostengünstigen DES [38, 40, 394–398].

Eine Tatsache, die bei elektrochemischen Anwendungen berücksichtigt werden muss, ist die im Vergleich zu molekularen Lösungsmitteln hohe RT-Viskosität von DESs. Das langsame Fließverhalten behindert die Anwendung von DESs auf vielen Ebenen [19, 399] und kontrolliert insbesondere ihre ionische Leitfähigkeit [342, 400], die für elektrochemische Anwendungen, auch als Elektrolyt in Energiespeichern, von entscheidender Bedeutung ist. So erreichen DESs bei RT normalerweise Leitfähigkeitswerte von 0.1 bis $10 \,\mathrm{m}\,\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$ [23, 401] und stellen damit im Allgemeinen bessere Ionenleiter als vergleichbare organische Lösungsmittel dar, schneiden jedoch meist schlechter als ILs [401] sowie moderne Karbonat-Elektrolyte ab [34, 41]. Sowohl die Fluidität als auch die Ionenleitfähigkeit von DESs hängen maßgeblich von ihren Komponenten und ihrer Zusammensetzung ab [353, 400] und nehmen häufig mit steigender Salzkonzentration zu [32, 402]. Des Weiteren können sowohl die Viskosität als auch die Ionen-Mobilität von DESs wesentlich durch ihren Wassergehalt beeinflusst werden [384, 403–405]. Bereits ein geringer Wasseranteil kann eine signifikante Wirkung auf das Wasserstoffbrückenetzwerk von DESs und somit auf ihre physikalischen Eigenschaften ausüben [405–410].

Ein bisher wenig beachteter Aspekt in der Untersuchung des Ionenetransportmechanismus in DESs ist die Rolle der molekularen Rotation. So existierten zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Berichte, die DESs mit Hilfe der DS untersuchten [42, 43, 45, 411–413]. Die meisten dieser Studien sind entweder auf einen kleinen Frequenzbereich beschränkt [411, 413] oder konzentrieren sich ausschließlich auf die Dynamik des Ionentransports, ohne die dipolaren rotatorischen Dynamiken

in Betracht zu ziehen [45]. Somit existierten lediglich zwei Studien [42, 43], die sowohl die Reorientierungsdynamik als auch die Dynamik der Ionentranslation von DESs in einem ausreichend breiten Temperatur- und Frequenzbereich mittels DS und RS untersuchten und somit Rückschlüsse auf mögliche Kopplungsphänomene ermöglichen. Beide Studien befassen sich mit drei wohlbekannten ChCl-basierten DESs [qlyceline (dt. Glycelin), ethaline (dt. Ethalin) und Relin] mit jeweils unterschiedlichen HBDs (Glycerol, Ethylenglycol und Harnstoff) jeweils in einem eutektischen molaren Verhältnis von 1:2 von ChCl zu HBD. In den ersten beiden Systemen konnte, teils unter Zuhilfenahme dielektrischer Daten aus Referenz [412], eine völlige Kopplung der rotatorischen und translatorischen Dynamiken, sowohl gemäß der DSE-Beziehung (2.31), als auch gemäß der Walden-Regel (2.27), nachgewiesen werden [42, 43]. Das impliziert, dass eine gewisse Viskosität, unabhängig vom HBD, eine gewisse Ionentranslation sowie eine gewisse dipolare Rotation erlaubt. In Relin dagegen konnte bei hohen Viskositäten und niedrigen Temperaturen eine höhere Ionenmobilität, als auf Grund der Viskosität zu erwarten wäre, erfasst werden [43]. Erstaunlicherweise ist die Ionentransportdynamik sowohl von der Viskosität als auch von der Rotationsdynamik der Dipole entkoppelt, die allerdings jeweils miteinander gekoppelt sind. Die Entkopplung der Ionendynamik wurde durch eine geringfügig fraktionelle Walden-Regel (2.28) mit einem Exponenten knapp unter eins ($\xi = 0.93$) bestätigt [43], was bei Temperaturen um $T_{\rm g}$ zu einer um etwa eine Dekade höheren Leitfähigkeit führt, als im Fall einer völligen Kopplung. Des Weiteren weisen die Dynamiken aller drei DESs deutliche Anzeichen eines glasigen Einfrierens auf. Da eutektische Gemische in der Regel leicht unterkühlbar sind, durchlaufen DESs bei niedrigen Temperaturen häufig einen Glasübergang in den festen amorphen Zustand [34, 38, 44, 45]. Die zum Teil stark ausgeprägte Kopplung der Viskosität und der dipolaren Rotation an die ionische Leitfähigkeit in den drei untersuchten DESs bedingt eine starke Abhängigkeit ihrer Ionentransportdynamik von ihren Glaseigenschaften, insbesondere bei RT - eine Tatsache, die häufig vernachlässigt wird [235].

Die Ergebnisse dieser Studien stellen den Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit dar. Dabei werden neben DESs, deren HBAs Lithium- bzw. Zink-basierte Salze sind, auch mit unterschiedlichen Konzentrationen an Lithiumchlorid (LiCl) dotierte Glycelin-Gemische sowie weitere gut ionisch-leitfähige ChCl-basierte DESs erstmalig ausführlich auf ihren Ionentransportmechanismus in Bezug auf die Rotationsdynamik ihrer Dipole sowie deren (Ent-)Kopplungverhalten und ihre Glaseigenschaften untersucht.

Im zweiten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die komplexeren, in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien eingegangen. Dabei werden explizit ihre Polarität sowie ihre glasbildenden Eigenschaften diskutiert. Die trivialen Salze LiCl und $ZnCl_2$ werden in diesem Rahmen nicht besprochen.

LiTFSI $[Li(CF_3SO_2)_2N]$ ist ein hydrophiles, feuchtigkeitsempfindliches Salz, dessen Schmelzpunkt bei 509 K liegt. Es besteht aus einem Lithiumkation und einem Bistriflimid-Anion. Als sicherere Alternative zum üblicherweise verwendeten Lithiumhexafluorophosphat [414] findet es in Elektrolytzusammensetzungen Verwendung in Lithiumionen-Akkus [415, 416]. Das hygroskopische Salz LiOTf [LiCF₃SO₃] besteht aus einem Lithiumkation und einem Triflat-Anion und wird ähnlich wie LiTFSI als stabilere und sicherere Alternative zu Salzen wie $LiPF_6$ oder $LiBF_4$ in Elektrolytlösungen eingesetzt [417]. Die räumlichen Strukturen der beiden Salze sowie der HBDs, welche in Kapitel 5.1 verwendeten werden, sind in Abbildung 3.2 im Kugel-Stab-Modell und in Kolorierung nach Corey-Pauling-Koltun (CPK) dargestellt. Bei dieser Gegenüberstellung fällt der Unterschied in den räumlichen Ausmaßen der zwei Anionenspezies auf. Das größere Imid-Anion von LiTFSI verfügt demzufolge über weitaus umfangreichere Möglichkeiten zur Ladungsdelokalisierung als das Triflat-Anion von LiOTf [417], was, im Vergleich zu TFSI⁻, zu stärkeren Bindungen zwischen OTf⁻ und dessen Umgebung führen kann. Gleichzeitig führt das raumfordernde Imid-Anion zu einer ausgeprägteren Blockade von Diffusionspfaden in Lösungen mit LiTFSI und führt so zu langsameren Diffusionsdynamiken als in LiOTf-basierten Systemen [417].

Die organischen Verbindungen Harnstoff $[CO(NH_2)_2]$, Glycerol $[C_3H_5(OH)_3]$ und EG $[(CH_2OH)_2]$ stellen gängige HBDs in der Synthese von DESs dar. Harnstoff ist ein bei RT kristalliner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von $T_m = 405 K$. Es stellt ein wichtiges Stoffwechselprodukt von Säugetieren dar und gehört gegenwärtig zu



Abbildung 3.2.: Kugel-Stab-Modell der Salze LiTFSI und LiOTf sowie der HBDs Harnstoff, Glycerol und EG der untersuchten Lithium-Salz-basierten DESs in CPK-Kolorierung.

den am häufigsten produzierten Chemikalien, da es als essentieller, nachhaltiger und günstiger Ausgangsstoff eine umfangreicher Verwendung in der chemischen Industrie findet. Die Alkohole Glycerol und EG liegen mit einer Schmelztemperatur von $T_{\rm m} = 291 \,\mathrm{K}$ bzw. 258 K jeweils im flüssigen Zustand bei RT vor und weisen ebenso einen signifikanten industriellen Nutzen auf. Das Alditol Glycerol spielt eine wesentliche Rolle in diversen biologischen Stoffwechselprozessen und wird in der Lebensmittel-, Pharma- und Kosmetikindustrie als umweltfreundliche und nachwachsende Grundchemikalie verwendet. Zudem entsteht es als Nebenprodukt in der Biodieselherstellung [418]. Da Glycerol kaum Kristallisationstendenzen aufweist, gilt es mit einer Glasübergangstemperatur von $T_{\rm g} = 185 \,\mathrm{K}$ [419] als Modellsystem



Abbildung 3.3.: Kugel-Stab-Modell von ChCl in CPK-Kolorierung.

für glasbildende Flüssigkeiten. Insbesondere im Fachgebiet der DS ist eine Vielzahl an Publikationen zu finden, in denen die Dynamiken von unterkühltem flüssigem Glycerol in einem extrem breiten Temperatur- und Frequenzbereich charakterisiert werden [47, 419, 420]. Im Gegensatz dazu steht das zur Kristallisation neigende EG. EG kommt in seiner reinen Form nicht in der Umwelt vor, ist jedoch biologisch abbaubar [421]. Es verfügt über eine CH₂O-Gruppe weniger als Glycerol und findet in der Polyesterproduktion sowie als Frostschutz- und Kühlmittel als auch als Lösungsmittel in der Forschung Anwendung. Die starke Kristallisationstendenz von EG erschwert die Erfassung verlässlicher dielektrischer Daten durch langsames Abkühlen und ermöglicht auf diese Weise lediglich die Detektion von dipolaren Relaxationszeiten bis 233 K [42, 422–424], das heißt Temperaturen knapp unterhalb seiner Schmelztemperatur. Durch rapides Quenchen unterhalb $T_{\rm g}$ und erneutes, langsames Erhitzen, konnten jedoch auch Tieftemperaturdaten zur Relaxation der Dipole bis 169 K, knapp oberhalb der Glasübergangstemperatur, erfasst werden [42, 423], wodurch die Glasübergangstemperatur mit $T_{\rm g} = 154\,{\rm K}$ bestimmt werden konnte [42].

ChCl $[(CH_3)_3NCH_2CH_2OHCl]$ ist zugleich ein quaternäres Ammoniumsalz, als auch ein Alkohol mit einer Hydroxygruppe und liegt bei RT in seiner festen Form vor. Es ist biologisch abbaubar und, da es eine wichtige Rolle in der Tierfutterindustrie einnimt [425], preiswert [398]. Da sich ChCl beim Erhitzen zersetzt, bevor es in den flüssigen Zustand übergeht, kann es in der flüssigen Phase nicht charakterisiert werden. Die in Abbildung 3.3 dargestellte räumliche Struktur von ChCl offenbart jedoch, dass das Cholin-Kation aufgrund seiner Asymmetrie ein dipolares Moment besitzt, so dass es als Bestandteil in DESs im dissoziierten Zustand und mit ro-



Abbildung 3.4.: Kugel-Stab-Modell der in Kapitel 5.4 verwendeten Carbonsäuren (HBDs) in CPK-Kolorierung.

tatorischen und translatorischen Freiheitsgraden zu einem Beitrag in $\varepsilon(\nu)$ führt. Aufgrund seiner Nachhaltigkeit ist ChCl ein Bestandteil in vielen bekannten NA-DESs [426–428], beispielsweise in Glycelin sowie in den in Kapitel 5.4 untersuchten Systemen. Ein umfassendes Verständnis seines Beitrags zur und seiner Einwirkung auf die Ionendiffusion in DESs ist daher von entscheidender Bedeutung.

Carbonsäuren, wie die in Kapitel 5.4 verwendeten Oxal-, Malon- und Phenylessigsäure (siehe Abbildung 3.4), sind organische Verbindungen, die über mindestens eine Carboxylgruppe verfügen. Oxalsäure $[(COOH)_2)]$ kommt in vielen Pflanzen, wie Spinat und Rhabarber, vor und wird industriell als Bleich- und Reinigungsmittel verwendet. Es besteht aus zwei direkt miteinander verbundenen Carboxylgruppen und gehört damit, wie Malonsäure $[COOHCH_2COOH]$, das die funktionellen Gruppen jedoch über ein zentrales Methylengruppen-Kohlenstoffatom miteinander verbindet, zur Gruppe der Dicarbonsäuren. Im Gegensatz dazu hat Phenylessigsäure $[C_6H_5CH_2CO_2H]$, das wie Malonsäure eine wichtige Rolle in der organischen Chemie- und Arzneimittelindustrie spielt, lediglich eine Carboxylgruppe, die ebenfalls über ein Methylgruppe an die großräumige Phenylgruppe angebunden ist. Letztere wirkt leicht elektronenziehend, was die Säurestärke und damit die Stärke der Wasserstoffbrücken, die mit Phenylessigsäure gebildet werden, im Vergleich zu den beiden nicht-aromatischen Carbonsäuren leicht verringert. Im Allgemeinen weisen Carbonsäuren sowohl untereinander [429] als auch in wässrigen Lösungen [430] eine hohe Effizienz als Wasserstoffbrückenbindungsbildner auf, was darauf zurückzuführen ist, dass sowohl ihre Hydroxylgruppe als Donor als auch ihre Carbonylgruppe als Akzeptor in der Lage sind, zur Ausbildung von H-Brücken beizutragen. Eben dieser polare Charakter der Carboxylgruppe bedingt den hohen Schmelzpunkt dieser organischen Verbindungen und ermöglicht die einfache Bildung von DESs in Verbindung mit ChCl [431].

Sowohl reine Oxal- wie auch Malonsäure zersetzen sich leicht, bevor sie in den flüssigen Zustand übergehen können, so dass keine Daten zu ihrem Glasbildungsverhalten existieren. Ähnlich verhält es sich bei der Phenylessigsäure, die jedoch eine geringfügig höhere thermische Stabilität aufweist. Infolge ihrer unterschiedlichen asymmetrischen Molekülstrukturen sowie der daraus resultierenden, unterschiedlich starken Dipolmomente [431–433] sollten die drei Carbonsäuren im dissoziierten Zustand innerhalb eines DESs zu einem dipolaren Rotationsbeitrag in den Permittivitätsspektren führen.

Wie in Referenzen [355, 434, 435] ausführlich beschrieben, kann die hohe Polarität der Carboxylgruppe in Verbindung mit der Hydroxygruppe eines Alkohols, wie ChCl, zur Veresterung führen. Im Laufe dieser Gleichgewichtsreaktion bildet sich aus den beiden Molekülen unter der Abspaltung von Wasser ein Ester, das natürlich andere physikalische Eigenschaften als die Einzelkomponenten besitzt. Um die Veresterung und die damit verbundene Verunreinigung der Proben in Kapitel 5.4 zu vermeiden, wurde bei ihrer Herstellung, soweit möglich, auf Erhitzen verzichtet und die experimentellen Untersuchungen der so erhaltenen NADESs direkt nach ihrer Synthese durchgeführt.

4. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Arbeit werden die rotatorischen und translatorischen Bewegungen in DESs, insbesondere im Hinblick auf ihre Ionenleitfähigkeit, mit DS untersucht und mit Daten aus anderen Messmethoden, wie der mechanischen Spektroskopie, verglichen. In diesem Kapitel werden die dafür verwendeten experimentellen Methoden vorgestellt. Neben allgemeinen Informationen zur Synthese der untersuchten DESs wird die Funktionsweise des Karl-Fischer-Titrationsverfahrens präsentiert, das die Bestimmung des Wassergehalts von Proben ermöglicht. Im Anschluss wird die primäre Messmethode, die breitbandige dielektrische Spektroskopie, präsentiert. Diese ermöglicht die dielektrischen Eigenschaften von Materialien zu erfassen. Dabei werden der Aufbau und die Funktion zweier Spektrometer komplementärer Frequenzbereiche vorgestellt sowie die Funktion der verschiedenen Temperaturregelungssysteme, die bei diesen Messungen zum Einsatz kommen. Abschließend werden die Messverfahren der rheologischen Spektroskopie und der dynamischen Differenzkalorimetrie vorgestellt. Diese Messverfahren werden in dieser Arbeit ergänzend zur DS eingesetzt und ermöglichen die Detektion der mechanischen Eigenschaften sowie der Glasübergangstemperatur.

4.1. Synthese

Die untersuchten DESs wurden eigenständig in den Laboren des Lehrstuhls Experimentalphysik V der Universität Augsburg synthetisiert. Die dazu benötigten Chemikalien sind kommerziell erhältlich und werden von A Aldrich, Alfa Aesar, Merck, Sigma-Aldrich oder Thermo Scientific erworben, wobei der angegebene Reinheitsgrad im Allgemeinen bei über 99% liegt. Eine Ausnahme bildet LiCl mit einem Reinheitsgrad von 98%. Sind die Ausgangschemikalien hygroskopisch, so werden sie in einer Glovebox mit trockener Stickstoffatmosphäre gelagert. Der hohe Reinheitsgrad und die korrekte Lagerung der Chemikalien erlauben in den meisten Fällen den direkten Einsatz in der Synthese ohne zusätzliche Präparationsschritte.

Die Einwaage von gegenüber Luftfeuchtigkeit beständigen Ausgangsstoffen erfolgt an Luft, während hygroskopische Chemikalien in Stickstoffatmosphäre abgewogen werden, um eine Wasseraufnahme zu vermeiden. Anschließend werden die abgewogenen Chemikalien im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis (meistens am eutektischen Punkt) in einem Glasgefäß in der Glovebox mithilfe eines Rührfisches vermischt. Je nach Bedarf wird das Glasgefäß entweder erhitzt oder bei RT belassen, um mögliche unerwünschte chemische Reaktionen bei erhöhten Temperaturen zu vermeiden. Auf Ausnahmen und Besonderheiten der Syntheseverfahren einzelner DESs wird im Kapitel 5 näher eingegangen. Die Ausgangsmaterialien werden solange vermischt, bis eine homogene Flüssigkeit ohne kristalline Rückstände entsteht. Die daraus gewonnenen DESs sind oft transparent, farblos und meist hygroskopisch [436]. Deshalb werden die synthetisierten Materialien weiterhin in der trockenen Stickstoffatmosphäre der Glovebox gelagert und erst für weiterführende Messungen aus der Schutzatmosphäre entnommen. In trockener Atmosphäre weisen DESs in der Regel eine hohe thermische und chemische Beständigkeit auf [437] und können daher als langlebig angesehen werden. Auf Ausnahmen wird erneut im Kapitel 5 eingegangen. Um den Kontakt zwischen der Probe und der Atmosphäre beim Einbau in Messapparaturen möglichst gering zu halten, wird auf besonders schnelles Arbeiten geachtet, so dass die DESs maximal 5 Minuten in Luftatmosphäre sind. Bei den meisten DESs kann der geringe Anteil an absorbierter Luftfeuchtigkeit im Messapparat durch Ausheizen vor der Messung wieder entweichen. Zur Bestimmung des Wassergehalts einer Probe vor der Messung wird das Karl-Fischer-Titrationverfahren angewendet.

4.2. Karl-Fischer-Titrationsverfahren

Die physikalischen Eigenschaften von DESs, insbesondere ihre translatorischen [44, 384, 403, 405] und dipolaren relaxatorischen [438, 439] Dynamiken, sind stark von dem Wassergehalt der untersuchten Proben abhängig. Mit zunehmendem Verunreinigungsgrad dominiert die Hydration die Netzwerkeigenschaften des hydrierten DES [440], was sich stark auf die makroskopischen physikalischen Eigenschaften des Systems auswirkt [403, 405–410]. Erschwerend kommt hinzu, dass viele DESs und ihre Ausgangsmaterialien hygroskopisch sind [436], wodurch sie Feuchtigkeit aus der



Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung eines coulometischen Karl-Fischer-Titrators.

Atmosphäre binden können. Um nun den Wassergehalt der synthetisierten DESs zu bestimmen, wird das Karl-Fischer-Titrationsverfahren angewandt. Somit kann der Einfluss von Wasser auf die Eigenschaften der untersuchten Proben abgeschätzt werden.

Die Karl-Fischer-Titration ermöglicht die quantitative Bestimmung geringer Wassermengen (< 1%) [441] in flüssigen sowie festen Proben und basiert auf der reversiblen Bunsen-Reaktion [442]

$$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + \operatorname{SO}_2 + \operatorname{I}_2 \rightleftharpoons \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 + 2 \operatorname{HI}, \qquad (4.1)$$

wodurch eine Vergleichbarkeit der Messergebnisse ermöglicht wird. Da Schwefeldioxid und Iod ausschließlich in Anwesenheit von Wasser reagieren [441], ist diese Reaktion ideal zur Detektion von Wasser geeignet. Durch Zugabe einer organischen Base wird die entstehende Schwefelsäure neutralisiert [443], wodurch sich das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung (4.1) auf die rechte Seite verschiebt. In der pionierhaften Arbeit von Karl Fischer [444] wird dazu das giftige und umweltschädliche Pyridin angeführt. Mittlerweile wird auf ungefährliche Titrationsmittel mit Basen wie Imidazol oder Diethanolamin gesetzt [445]. Moderne Titrierflüssigkeiten enthalten außerdem Alkohole als Lösungsmittel, welche sich mit dem im

4. Experimentelle Methoden

Titrierreagenz ebenso enthaltenen Schwefeldioxid unmittelbar zu Methylsulfit verbinden [445]. Damit wird aus der anfänglichen Bunsen-Reaktion (4.1) eine Reaktion, die aus zwei Schritten besteht, wodurch I_2 und H_2O nun in einem molaren 1:1-Verhältnis reagieren. Somit kann der ursprüngliche Wassergehalt direkt anhand der verbrauchten Iodmenge bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird das C30 Compact KF Coulometer von Mettler Toledo mit HYDRANAL[™]- Coulomat E von Fluka als Karl-Fischer-Reagenz verwendet, dessen Aufbau schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Dabei erfolgt die Titration coulometisch. Das benötigte Iod wird durch Oxidation des im Karl-Fischer-Reagenz enthaltenen Iodid direkt an der Generatoranode gemäß

$$2 I^- \longrightarrow I_2 + 2 e^- \tag{4.2}$$

elektrochemisch erzeugt. Der an der Generatorelektrode fließende Strom ist somit proportional zur erzeugten Menge Iod, welches so lange mit Wasser im Karl-Fischer-Reagenz reagiert, bis dieses aufgebraucht ist. Daraufhin ergibt sich ein kleiner Jodüberschuss in der Lösung, der mit Hilfe der polarisierten Doppelplatinstift-Messelektrode durch bivoltametrische Indikation, das heißt einen Spannungsabfall, detektiert wird, nach welcher die Ioderzeugung gestoppt wird. Der Stromverbrauch an der Generatorelektrode in Verbindung mit dem injizierten Probengewicht liefern schließlich den Wassergehalt der Probe. Um die Verfälschung des Messergebnisses durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, ist die Titrationzelle ein von Luft abgeschirmter Aufbau. Zusätzlich wird die Messzelle in einer Vortitration trockentitriert, bevor die Probe über eine Spritze durch das Septum in das Karl-Fischer-Reagenz injiziert und dort mit Hilfe eines Magnetrührers vermengt wird. Im Vergleich zur ebenso möglichen, jedoch ungenaueren, volumetrischen Karl-Fischer-Titration, ist die sensiblere, coulometrische Methode vor allem bei Proben mir sehr geringen Wasserkonzentrationen bevorzugt [445]. Der erfasste Messbereich des verwendeten Titrators liegt zwischen 1 ppm und 5 %. Zu einer solchen präzisen Bestimmung des Wassergehalts ist bereits ein Bruchteil eines Gramms der zu untersuchenden Probe ausreichend.

4.3. Breitbandige dielektrische Spektroskopie

Die dielektrische Spektroskopie ist eine etablierte Messmethode zur Untersuchung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie im Frequenzbereich zwischen 10^{-6} und 10^{12} Hz und ermöglicht die Erforschung von Dynamiken auf molekularer Skala [54, 232, 253]. Obwohl dieses zur Impedanzspektroskopie gehörende Verfahren ein rein makroskopisches Messprinzip darstellt, erlaubt es auf eine zugängliche Art Einsicht in Prozesse auf mikroskopischer Ebene. Dazu wird die untersuchte Materialprobe einem elektrischen Wechselfeld ausgesetzt und die frequenzabhängige komplexe elektrische Impedanz $\mathbf{Z}(\nu)$ gemessen. Das angelegte Feld wird dabei so niedrig gehalten, dass es die Moleküldynamik nicht wesentlich beeinflusst [446]. Für die in dieser Arbeit verwendeten Probendicken wird eine Spannung um die 1V verwendet. Wie in Abbildung 2.1 veranschaulicht, kann die extensive Impedanz mithilfe der Probengeometrie in die Permittivität oder andere gleichwertige intensive Messgrößen umgerechnet werden. Da jede Messgröße unterschiedliche Dynamiken stärker hervorhebt, erleichtert die Darstellung und Auswertung verschiedener Messgrößen die Entschlüsselung der verschiedenen Aspekte, die in ihrer Gesamtheit die Molekulardynamik ausmachen. Insbesondere Ladungstransportprozesse, Rotationsdynamiken dipolarer Moleküle sowie die enorme Verlangsamung der Teilchenbewegung, die einen Glasübergang begleitet, lassen sich mit Hilfe der DS beobachten [46, 253]. Da diese dynamischen Prozesse meistens auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden, lassen sie sich gleichzeitig untersuchen und anhand ihrer charakteristischen, spektralen Beiträge voneinander differenzieren. Hier gilt es anzumerken, dass die DS nicht in der Lage ist, experimentell zu bestimmen, welche Art von Ladungsträger - elektronisch oder ionisch - für die Leitfähigkeit verantwortlich ist [177]. Für die Analyse dieser Fragestellung sind jedoch andere Messverfahren, wie die Kernspinresonanzspektroskopie, besser geeignet [306]. Für eine gründliche Charakterisierung der komplexen Vielteilchendynamiken in DESs ist ein möglichst breiter Temperatur- und Frequenzbereich förderlich. Dieser kann durch eine Kombination diverser experimenteller Ansätze mit jeweils unterschiedlichen, aber überlappenden Frequenzfenstern realisiert werden [447]. Unter Einbezug optischer Messmethoden ist am Lehrstuhl der Experimentalphysik V der Universität Augsburg somit eine außerordentliche, kontinuierliche Bandbreite von 21 Dekaden zugänglich [448].

In dieser Arbeit erfolgte der größte Teil der Untersuchungen mit dem "Alpha-A High Performance Frequency Analyzer" (Alpha Analyzer) von Novocontrol Technologies. Dieser basiert auf dem Verfahren der Frequenzantwortanalyse und erfasst den gesamten Niederfrequenzbereich ($3 \mu \text{Hz} \le \nu \le 40 \text{ MHz}$). Ergänzende Messungen im Hochfrequenzbereich ($1 \text{ MHz} \le \nu \le 3 \text{ GHz}$) wurden mit dem "Agilent E4991B RF Impedance Analyser" von Keysight Technologies sowie dem Vorgängermodell E4991A durchgeführt. Beide Geräte basieren auf der Hochfrequenz (HF) I-V Messmethode. Im Folgenden werden die verwendeten Messmethoden sowie die verwendeten Temperaturregelungssysteme vorgestellt.

Frequenzantwortanalyse

Der "Alpha-A High Performance Frequency Analyzer" (Alpha Analyzer) von Novocontrol Technologies ist ein modulares Messsystem. Es besteht aus einer Haupteinheit, die in Kombination mit unterschiedlichen Test-Interfaces betrieben wird. Die Haupteinheit setzt sich dabei aus einem Frequenzantwortanalysator mit Sinus-Wellen-Generator, DC-Vorspannungsgenerator und zwei Analysekanälen zusammen. Im Prinzip wird die untersuchte Probe mit einer sinusförmigen Wechselspannung angeregt und ihre elektrische Reaktion in der Frequenzdomäne erfasst. Dadurch können Messungen bei sehr kleinen Frequenzen ($\nu < 0.1$ Hz) viel Zeit beanspruchen. Über ein vereinfachtes Schaltbild des Alpha Analyzers in Kombination mit einem "4-Wire Impdedance Interface ZG4"-Modul in Abbildung 4.2 lässt sich das angewandte Messprinzip, basierend auf Referenz [449], im Detail erklären.

Der Sinus-Wellen-Generator erzeugt eine harmonische Anregungsspannung mit definierter Frequenz ν , die eine Probe mit Impedanz $\mathbf{Z}_{\rm P}$ und Dicke d einem elektrischen Wechselfeld aussetzt. Um das Messgerät vor Kurzschlüssen zu schützen, ist die Probe in Serie zu einem Widerstand $R_0 = 50 \,\Omega$ geschalten. Die an der Probe angelegte Spannung U_1 wird am ersten Analysekanal gemessen. Im Impedanzmessbetrieb wird die durch die Probe fließende Stromstärke I_P mit Hilfe eines Operationsverstärkers ausgelesen, welcher durch das "4-Wire Impdedance Interface ZG4"-Modul in den Schaltkreis integriert ist. Durch eine Rückkopplungsschleife passt das Gerät den Widerstand R_X automatisch so an, dass die am Operati-



Abbildung 4.2.: Vereinfachtes Schaltbild eines Alpha Analyzers mit ZG4-Modul nach Referenz [449].

onsverstärker anliegende Spannung im Idealfall 0V entspricht und dieser einer virtuellen Erde entspricht. Durch die Spannung U_2 , die an R_X anliegt und am zweiten Analysekanal gemessen wird, kann nun mit

$$U_2 = -I_{\rm P} \cdot R_X \tag{4.3}$$

der Probenstrom $I_{\rm P}$ ermittelt werden. Der Betrag der Probenimpedanz $Z_{\rm P}$ ergibt sich daraufhin aus

$$|\mathbf{Z}_{\rm P}| = \frac{U_1}{I_{\rm P}} = -\frac{U_1}{U_2} \cdot R_{\rm P}.$$
 (4.4)

Des Weiteren lassen sich die ersten Koeffizienten der im Vergleich zu U_1 gleichphasigen U'_2 und orthogonalen Komponente U''_2 mithilfe einer Fourierreihenentwicklung aufgliedern. Dies erlaubt die Phasenverschiebung φ des Antwortsignals gegenüber dem Signal der Anregung über

$$\varphi = \arctan\left(\frac{U_2'}{U_2''}\right) \tag{4.5}$$

zu bestimmen. Im linearen Bereich der dielektrischen Suszeptibilität χ lassen sich dadurch Beiträge störender Frequenzen, ungleich der angelegten Frequenz ν ,

ähnlich zu einem Lock-In-Verstärker, herausfiltern - ein Grund, welchem diese Messmethode ihre hohe Genauigkeit verdankt [75]. Im nichtlinearen, elektrischen Polarisationsregime können auf diese Weise auch höhere Harmonische detektiert werden. Ein weiterer Grund für die außerordentliche Präzision des Alpha Analyzers ist die sogenannte "Online Kalibration", bei welcher der Transimpedanzverstärker nach jeder Messung des Probenkondensators mittels eines variablen Referenzkondensators C_X rekalibriert wird. Diesem Feature verdankt der Alpha Analyzer seinem großen Impedanzbereich von 10 m Ω bis 100 T Ω . Da die Impedanz eines Kondensators mit ansteigender Frequenz sinkt, begrenzen Kabel- und Kontaktverluste den erfassbaren Frequenzbereich dieses Messaufbaus. Um statistisch konsistente Ergebnisse zu erhalten, wird der beschriebene Messablauf für jede Frequenz über mehrere Messzyklen gemittelt.

Die untersuchten Proben sind bei RT in der Regel flüssig, wenn sie in den Versuchsaufbau eingebaut werden. Aus diesem Grund wird ein zylindrischer Topfin-Topf-Kondensator verwendet, der aus rostfreiem Stahl besteht, um Reaktionen zwischen dem Kondensator und dem Probenmaterial zu vermeiden. Der Querschnitt des Kondensators ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Das Probenmaterial wird bei Bedarf erhitzt, um es in die flüssige Phase zu überführen, und über eine Spritze in die untere Elektrode eingefüllt. Ein passgenauer Spacer-Ring aus Polytetrafluorethylen (Teflon) verhindert dabei das Auslaufen der Probe zu den Seiten des Elektrodenzylinders und fixiert die obere Elektrode, die einen Plattenradius raufweist, in waagrechter Ausrichtung, die daraufhin nach unten gedrückt wird. Dabei wird der gesamte Raum zwischen den Elektroden mit Probenmaterial gefüllt. Uberschüssiges Probenmaterial sowie eventuell eingeschlossene Luft kann dabei über ein Loch im Boden des oberen Elektrodenzylinders in ein Reservoir entweichen, wodurch eine vollständige Füllung des Probenkondensators sichergestellt werden kann, auch bei thermisch bedingten Änderungen des Volumens. Das Probenreservoir ist hierbei durch einen Deckel vor äußeren Einwirkungen, zum Beispiel beim Einbau des Kondensators in den Messaufbau, geschützt. Das Loch im Deckel sorgt für einen Austausch mit der Atmosphäre, wodurch eine gleichmäßige Temperaturregulierung durch Stickstoff im gesamten Kondensator gewährleistet wird. Der Plattenabstand d wird durch zwei parallel liegende Glasfaserspacer zwischen



Abbildung 4.3.: Querschnitt eines Topf-in-Topf-Kondensators für Anwendungen in der niederfrequenten DS.

den Elektroden reguliert. In dieser Arbeit wurden üblicherweise Glasfasern mit einem Durchmesser von 100 μ m verwendet, um Elektroden-Streu-Kapazitäten an der Grenze des Probenkondensators durch ein möglichst kleines Verhältnis d/r zu minimieren. Da der Teflon-Ring eine wesentlich höhere Wanddicke aufweist und nur einen geringen, frequenzunabhängigen und verlustarmen Eigenanteil zur Permittivität beiträgt [450], resultiert das gesamte Antwortsignal im Wesentlichen aus der Reaktion des Probenmaterials auf die Anregung. Die in Abbildung 2.1 dargestellten Beziehungen erlauben die Bestimmung der Kapazität des Kondensators sowie der intensiven Messgrößen des Probenmaterials aus der gemessenen Impedanz. Dazu werden der Radius r der oberen Elektrode sowie der Durchmesser d der Glasfaserspacer herangezogen.

Die Durchführung echter Vierpunktmessungen mit Dielektrik-Geräten ist bei großen Impedanzen zwischen den beiden Hoch- und Niedrig-Anschlüssen der zwei Analysekanäle nicht möglich. In der vorliegenden Arbeit wird daher für Gewöhnlich die Pseudo-Vierpunktkontaktierung angewandt, um den parasitären Einfluss von Kabeln auf das Messsignal zu minimieren. Dabei werden die beiden Kondensatorelektroden über jeweils zwei möglichst kurze, unabgeschirmte und kurzgeschlossene Anschlussdrähte mit je einem abgeschirmten 50 Ω Koaxialkabel in der Kühlapparatur verbunden. Diese sind wiederum über BNC-Durchführungen und vier BNC-Kabel an das Messgerät angeschlossen. Somit existieren separate Leitungen sowohl für die Strom-, als auch die Spannungsmessung. Des Weiteren besteht die Probenkammer aus Metall, wodurch der Kondensator von äußeren Feldern abgeschirmt wird. Die Probentemperatur wird während der Messung durch einen Temperatursensor auf dem Kondensator bestimmt, der in direktem Kontakt mit dem Kondensator steht, um eine möglichst genaue Messung zu gewährleisten.

Hochfrequenz I-V Messmethode

Jenseits von 1 MHz beeinflussen hohe Kabel- und Kontaktverluste sowie Phasenverschiebungen und induktive Effekte das Messsignal [54]. Aus diesem Grund wird im Frequenzbereich von 1 MHz bis 3 GHz die Hochfrequenz (HF) I-V Messmethode verwendet. Das Messverfahren ist prinzipiell ähnlich der Frequenzantwortanalyse, unterscheidet sich aber in einigen wesentlichen Punkten. Bei der HF I-V Methode kommt anstelle eines variablen Widerstandes ein verlustarmer Transformator zum Einsatz. Dieser bietet die erforderliche Präzision für Messungen an niederohmigen Proben bei hohen Frequenzen, verhindert jedoch die Anwendung bei niedrigen Frequenzen. Aufgrund von hohen Kabel- und Kontaktverlusten sowie Induktionseffekten bei hohen Anregungsfrequenzen werden außerdem eine impedanzangepasste Messschaltung (50 Ω), ein präziser, koaxialer Testport und eine starre Koaxialleitung verwendet [451]. Somit erlaubt die HF I-V Messmethode in Kombination mit einer gründlichen Kalibrierung und Kompensierung des Systems vor jeder Messreihe eine exakte Bestimmung der Absolutwerte dielektrischer Messgrößen.

Abbildung 4.4 zeigt eine vereinfachte Version des Schaltbildes, welches bei der HF-IV Messmethode verwendet wird. Der Frequenzgenerator legt eine hochfrequente Wechselspannung im Bereich von 1 MHz bis 3 GHz an einem verlustarmen Transformator mit Widerstand $R_{\rm X} = 50 \,\Omega$ an, der mit der Probe über den Testport und ein starres Koaxialkabel in Reihe geschaltet ist. Die Amplitude der angelegten Spannung wird dabei über den Ausgangsdämpfer geregelt. Wie bei der Frequenzantwortanalyse ergibt sich die Probenimpedanz $Z_{\rm P}$ aus der angelegten Spannung U_1 und dem durch die Probe fließenden Strom $I_{\rm P}$ nach Formel 4.4. Der Strom $I_{\rm P}$ kann mithilfe der Spannung U_2 , die an der Transformatorspule abfällt,



Abbildung 4.4.: Vereinfachtes Schaltbild der HF-IV Messmethode in Anlehnung an Referenz [451].

durch Formel 4.3 bestimmt werden. Beide Spannungssignale U_1 und U_2 werden dem Mixer abwechselnd zugeführt. Um das Messsignal an die Operationsgeschwindigkeit des Analog-Digitalwandlers (ADC) anzupassen, wird es im Mixer zu niedrigeren Frequenzen transformiert.

Die starre 7 mm-Koaxialleitung, durch welche der Probenkondensator mit dem koaxialen Testport des Messgeräts verbunden ist, besteht aus einem Innen- und Außenleiter. Die Innenleitung wird dabei durch Zentrierringe aus Macor an den Enden des Leiters in Position gehalten. Um die Impedanzanpassung des Systems zu gewährleisten, müssen die Maße der Leitung an die Änderung des Wellenwiderstands aufgrund der Zentrierringe angepasst werden. Die Leitungen bestehen aus Edelstahl, welcher eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweist. Dadurch wird eine thermische Entkopplung zwischen dem später gekühlten und beheizten Probenhalter und dem sensiblen Messgerät erreicht. Des Weiteren ist der Raum zwischen den Leitungen mit Luft gefüllt, da die dielektrischen Eigenschaften von Luft klar definiert und kaum temperaturabhängig sind. Der Aufbau kann daher bei RT kalibriert werden, während Messungen auch bei anderen Temperaturen



Abbildung 4.5.: Querschnitt eines Probenkondensators für Anwendungen in der Hochfrequenzspektroskopie (a) und dessen Anordnung im Messaufbau (b) nach Referenz [452].

durchgeführt werden können [447]. Die Leitung endet an beiden Seiten mit einem kommerziellen PC7-Stecker, über den der koaxiale Testport des Messgeräts angeschlossen werden kann. Am gegenüberliegenden Ende der Koaxialleitung befindet

sich der Probenkondensator, welcher in Abbildung 4.5 (a) schematisch dargestellt ist. Der Raum zwischen den beiden zylindrischen Edelstahlkondensatorplatten ist vollständig mit Probenmaterial gefüllt. Eine geringe überschüssige Probenmenge wird in einem hohlen Stift der oberen Kondensatorplatte gelagert, um thermisch bedingten Änderungen des Kondensatorfüllstands vorzubeugen. Ein Spacer-Ring aus Polytetrafluorethylen oder Macor dichtet den Kondensator ab und hält den Plattenabstand d konstant. Der Kondensator wird beim Einbau in den Messaufbau mit einem Metallstift an der unteren Kondensatorplatte in den Innenleiter des PC7-Steckers eingesetzt. Dadurch entsteht ein elektrischer Kontakt mit dem Innenleiter der Koaxialleitung. Der Probenkondensator wird nun mithilfe einer Schraube durch eine nach unten gedrückte metallische Krone in seiner Position fixiert, wie in Abbildung 4.5 (b) darstellt. Dadurch schließt der Probenkondensator den elektrischen Stromkreis zwischen Innen- und Außenleiter über die Krone an der oberen Kondensatorplatte sowie die Wände des metallischen Probenhalters und wird so in den $50\,\Omega$ Messschaltkreis integriert. Um den Strom durch den Probenkondensator fließen zu lassen, ist sein Durchmesser bei diesem experimentellen

Aufbau auf < 7 mm begrenzt. Darüber hinaus wird durch die Verwendung kleinerer Kondensatorplatten der Abstand zu den Wänden des Probenhalters vergrößert, wodurch die entsprechende Streukapazität reduziert wird. Aufgrund des sensiblen Aufbaus befindet sich der Temperatursensor nicht direkt am Kondensator, sondern im Probenhalter, wie in Abbildung 4.5 dargestellt. Eine gute thermische Kopplung zwischen dem Probenhalter und dem Kondensator ermöglicht dennoch eine genaue Bestimmung der Probentemperatur.

Bei Frequenzen oberhalb von 1 MHz treten verstärkt Kontakt- und Leitungsverluste auf, insbesondere bei niedrigen Impedanzmesswerten, und überlagern das Messsignal. Das schnell wechselnde, angelegte AC-Signal ruft auch induktive Effekte hervor, die zum Messsignal beitragen. Um den Einfluss dieser Fehlerquellen auf das Messsignal zu bestimmen und zu minimieren, ist ein starrer Messaufbau notwendig, der gründlich kalibriert und kompensiert werden muss. Da bereits kleine Änderungen im Messaufbau das Messsignal erheblich beeinflussen können, erfolgen die folgenden Schritte vor jeder Messreihe: Durch die Messung eines genau definierten $50\,\Omega$ Testwiderstandes sowie der kurzgeschlossenen und der offenen Leitung können die Messfehler, die durch die Zuleitung entstehen, ermittelt werden. Im zweiten Schritt werden die Streukapazität sowie der Induktivitätsbeitrag korrigiert, die durch zusätzliche Metallpfade des Kondensators im Probenhalter hervorgerufen werden. Insbesondere die Induktivität bildet gemeinsam mit der Kapazität der Probe einen Schwingkreis, der bei hohen Frequenzen zu Resonanzen führt und das Messsignal verfälscht. Zur Quantifizierung und Beseitigung dieser Fehlerquellen wird der später verwendete Kondensator zunächst leer und anschließend in kurzgeschlossener Form gemessen, um die Streukapazität zum Probenhalter sowie die Induktivität zu ermitteln. Bei der Messung des kurzgeschlossenen Kondensators ist es vor allem bei geringen Probenimpedanzen wichtig, dass die Geometrie des Kondensators möglichst wenig von der des später gefüllten Probenkondensators abweicht, um Korrekturfehler zu vermeiden. Somit können leichte Änderungen in der Zuleitung sowie der Geometrie und Position des Probenkondensators berücksichtigt werden.

Temperaturregelungssysteme

Die dielektrischen Eigenschaften unterkühlter Flüssigkeiten weisen neben ihrer Frequenzabhängigkeit auch eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Die Dynamiken der zugrunde liegenden Prozesse variieren enorm, von der glasartigen bis zur flüssigen Phase [89]. Zu ihrer Untersuchung werden die bereits beschriebenen frequenzabhängigen Impedanzmessungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dazu werden die zu untersuchenden Materialproben mitsamt Probenhalter auf die gewünschte Temperatur gebracht und während der sequentiellen Datenerfassung konstant gehalten, bis im Anschluss die nächste Temperatur angesteuert wird. Das ermöglicht eine frequenz- oder temperaturabhängige Auftragung der Messdaten. Die Temperatur wird dabei von einem Temperaturregelungssystem gesteuert. Die meisten Messungen wurden im Gasdurchflusskryostaten Quatro (100 - 450 K) der Firma Novocontrol Technologies durchgeführt. Zusätzlich wurde ein kombinierter Aufbau aus einer Kompressionskältemaschine mit integrierter Heizplatte unter der Probenplattform CCS-400/202-336 (12 - 450 K) von CTI-Cryogenics und einem Temperaturregler mit PID-Regelkreis von Lake Shore Cryotronics Inc. verwendet. Im Folgenden werden die Operationsprinzipien der verschiedenene Systeme vorgestellt.

Gasdurchflusskryostaten erhitzen einen kalten Gasstrom auf die gewünschte Temperatur, bevor er durch die Probenkammer geleitet wird. Im Quatro-System wird dazu flüssiger Stickstoff innerhalb eines Dewars mithilfe einer Heizspule mit einem definierten Druck (~ 100 mbar in dieser Arbeit) kontrolliert verdampft und über einen thermisch isolierten Schlauch zur Probenkammer geleitet. Da Stickstoff einen Siedepunkt von 77.15 K hat, kann mit diesem System der Probenraum bis auf ca. 100 K abgekühlt werden. Das Gas wird auf dem Weg zur Probenkammer über einen thermisch isolierten Schlauch durch ein weiteres Heizelement geleitet, das den Gasstrom auf die gewünschte Temperatur erwärmt, bevor das Stickstoffgas die Probenkammer durchströmt. Die Temperatur des Stickstoffstroms wird durch einen anliegenden Temperatursensor überprüft, zur genaueren Regelung der Probentemperatur wird die Heizleistung über den Temperatursensor am Kondensator gesteuert. Der so regulierte Gasstrom wird mit einem gewünschten Druck in die
Probenkammer geleitet und umspült daraufhin den Probenkondensator, der auf einem Probenhalter in der vakuumisolierten Probenkammer befestigt ist. In der Niederfrequenzspektroskopie wird ein Probenhalter mit einer Probenplattform aus Kupfer, vier Koaxialkabeln zur Kontaktierung der Probe sowie einem Platintemperatursensor verwendet. Der Temperatursensor wird direkt am Kondensator befestigt, wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Fixierung des Probenkondensators auf der Kupferplattform erfolgt durch ein Schraubensystem, bei dem der Kondensator zwischen einer Macorplatte direkt auf der Kupferplattform und einer zweiten über dem Kondensator eingespannt wird. Dadurch ist der Kondensator sowohl elektrisch, als auch thermisch von der Plattform entkoppelt. In der HF I-V Messmethode wird, wie im entsprechenden Abschnitt im Detail beschrieben, ein Probenhalter mit Koaxialleitung verwendet. In beiden Fällen sind drei separierte Strahlenschutzschilde um die Zuleitung zum Probenkondensator am Probenhalter befestigt, um den Probenraum vor Wärmestrahlung abzuschirmen. Mit diesem Aufbau können Heiz- und Kühlraten von 0.01 bis 20 K/min sowie eine Temperaturstabilität von bis zu 0.01 K erreicht werden [453, 454].

Die Funktionsweise einer Kompressionskältemaschine ähnelt der eines herkömmlichen Kühlschranks. Der Kühlprozess basiert auf dem Prinzip der adiabatischen Zustandsänderung eines Kältemittels, das sich in einem geschlossenen Kreislauf befindet. In der verwendeten Kältemaschine von CTI-Cryogenics wird dazu gasförmiges Helium in einem Kompressor bei konstanter Temperatur verdichtet. Die dabei entstehende Wärme wird über ein wasserbasiertes Kühlsystem abgeführt. Anschließend durchläuft das kalte Gas im Kaltkopf einen zweistufigen endothermen Expansionsprozess [455], bei dem es Wärmeenergie aus der Umgebung aufnimmt. Diese Wärmeenergie wird wiederum dem Kompressor zugeführt und der Zyklus wiederholt. Die Probenplattform aus Kupfer ist thermisch an den Kaltkopf gekoppelt und erfährt bei laufender Kältemaschine einen kontinuierlichen Wärmeenergieentzug, der sich in einer kontinuierlichen Kühlrate niederschlägt. Mithilfe einer Heizplatte unter der Probenplattform kann die Temperatur der Kupferplattform präzise kontrolliert werden. Der Probenkondensator und der entsprechende Temperatursensor werden durch den Einsatz von Glimmerplättchen und wärmeleitender Kupferpaste thermisch miteinander und mit der Kupferplattform verbunden. Um die Auswirkung der Umgebungstemperatur zu minimieren, wird der Raum um die Probenplattform und den Kaltkopf mithilfe einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Mit der Kombination aus Kältemaschine und Heizplattform lässt sich die Temperatur in einem beachtlichen Temperaturbereich zwischen 10 und 500 K präzise kontrollieren.

4.4. Rheologische Spektroskopie

Die Grundlagen und wichtigsten Kenngrößen der rheologischen Spektroskopie sind bereits in Kapitel 2.3 eingeführt worden. Wie die DS, ermöglicht auch die RS Zugriff auf mikroskopische Messgrößen und Prozesse mithilfe eines makroskopischen Messprinzips. Die Viskositätsmessungen wurden am Lehrstuhl der Experimentalphysik 3 der Technischen Universität Dortmund mit einem modularen Rheometer (MCR 502) in Kombination mit einer EVU20-Verdampfungseinheit und einem Konvektionsofen (CTD 450) von Anton Paar in einem Platte-Platte-Messaufbau durchgeführt. Dazu wird der Raum zwischen zwei horizontalen, zueinander parallelen, wechselbaren Platten mit einem visko-elastischen Probenmaterial gefüllt und die obere, sogenannte Messplatte, wie in Abbildung 4.6 dargestellt, mit einem definierten Drehmoment M rotiert, während die untere Platte stationär bleibt.

Das Rheometer kann auf zwei Arbeitsweisen betrieben werden: Im Rotationsmodus wird die Messplatte mit einem konstanten Drehmoment rotiert, so dass sich nach einer kurzen Einschwingzeit eine konstante Rotationsgeschwindigkeit mit laminarer Strömung einstellt. Im Oszillationsmodus ist das erzeugte Drehmoment dagegen sinusförmig, was zu kleinen periodischen Winkelschwingungen um die Ausgangsposition der Messplatte führt. In beiden Fällen induziert das Drehmoment der Messplatte eine Schubspannung σ_m in der Probe, die am Außenradius r der Messplatte einen maximalen Wert von

$$\sigma_{\rm m,max} = \frac{2M}{\pi r^3} \tag{4.6}$$

erreicht. Die dadurch hervorgerufene Deformation γ der Probe kann durch Detektion des Auslenkwinkels ϕ der Messplatte bestimmt werden. Auch dafür existiert ein Maximalwert

$$\gamma_{\max} = \frac{r\phi}{d} \,, \tag{4.7}$$



Abbildung 4.6.: Querschnitt eines Platte-Platte-Messsystems, das in der RS verwendet wird.

der über den Plattenabstand d, der laut Hersteller zwischen 0.5 und 1.5 mm liegen soll, gegeben ist. Aus dem zugänglichen Drehmomentbereich des Rheometers $(0.5 \text{ mNm} \leq M \leq 150 \text{ mNm})$ kann dann mit Gleichung (2.52) der G'-Messbereich von Platten unterschiedlicher Durchmesser bestimmt werden. Wird nun auch die Rotationsgeschwindigkeit der Messplatte aufgezeichnet, so kann mit Gleichung (2.49) die Scherrate $\dot{\gamma}$ bestimmt werden, was die direkte Berechnung einiger relevanter rheologischer Messgrößen, wie in Kapitel 2.3.1 weiter ausgeführt, erlaubt. Die optimale Geometrie des Messaufbaus in Abbildung 2.16 ergibt sich für hochviskose Flüssigkeiten, wie viele DESs, aus einem wenigen Millimeter großen Plattenabstand und einem Messplattenradius in der Größenordnung einiger Zentimeter. Damit können Randeffekte und Inhomogenitäten vermieden und die Messung im linearviskoelastischen Regime durchgeführt werden. In diesem Messbereich sind die rheologischen Moduln $G'(\gamma)$ und $G''(\gamma)$ unabhängig von der angelegten mechanischen Spannung und der Deformation [456, 457].

Im Rotationsmodus sind $\sigma_{\rm m}$ und $\dot{\gamma}$ nach dem Eintritt in das laminare Strömungsregime konstant. Die Null-Scherviskosität η_0 kann daher, insbesondere im niederviskosen Bereich, leicht mit dem Newtonschen Viskositätsgesetz (2.50) bestimmt werden. Im Oszillationsmodus können dagegen die komplexe Scherdeformation γ über den entstandenen Drehwinkel und seine Phasenverschiebung in Bezug auf das

Drehmoment sowie die komplexe Schubspannung σ_{m} berechnet werden. Mit dem Hookeschen Elastizitätsgesetz (2.56) lässt sich dann das komplexe mechanische Modul G bestimmen, das in gleichwertige, komplexe rheologische Messgrößen, wie die Komplianz J, umgewandelt werden kann. Der theoretische Frequenzbereich ergibt sich mit $10^{-7}\,{\rm Hz}$ \leq
 ν \leq
 $10^2\,{\rm Hz},$ kann aber auch, je nach Messgeometrie und Probe, zu höheren Frequenzen erweitert werden. Außerdem sind rheologische Messungen, wie alle ac-Messungen, aufgrund der extrem langen Messzeiten bei niedrigen Frequenzen in der Regel auf einen Frequenzbereich $\nu \ge 10^{-2} \,\mathrm{Hz}$ beschränkt. Da somit lediglich vier Dekaden abgedeckt werden, wird der experimentell zugängliche Frequenzbereich rheologischer Spektren häufig durch Erstellung sogenannter Masterkurven künstlich erweitert. Dazu werden insbesondere Spektren mit interessanten Features am Rand des experimentell zugänglichen Frequenzbereichs durch Verschiebung entlang der Frequenzachse auf ein Referenzspektrum skaliert, das dieses Feature bei einer anderen Temperatur vollständig darstellt. Das genaue Verfahren zur Erstellung von Masterkurven ist in den Referenzen [188, 458] näher beschrieben. Solange die TTS erfüllt ist, lassen sich Prozesse mithilfe von Masterkurven über einen erweiterten Temperatur- und Frequenzbereich als experimentell zugänglich charakterisieren. Da eine Fortsetzung des linearen Verhaltens und das Ausbleiben weiterer Prozesse außerhalb des experimentell erfassten Frequenzbereichs nicht selbstverständlich sind, können Masterkurven experimentelle Daten nicht ersetzen und stellen lediglich eine Prognose für den Datenverlauf dar.

Die Temperatur in der Probenkammer, die den Messaufbau in Abbildung 2.16 umschließt, kann über den Konvektionsofen mit einer Genauigkeit von 0.2 K reguliert und die Probentemperatur über einen Temperatursensor an der Unterseite der stationären Platte gemessen werden. Die angeschlossene Verdampfungseinheit wird als N₂-Gasdurchflusskryostat betrieben und ermöglicht eine Temperaturabsenkung bis auf 215 K sowie rheologische Messungen in Stickstoffatmosphäre. Leider lässt sich der Kontakt des Probenmaterials mit der Umgebungsluft durch den Befüllvorgang des Messaufbaus nicht ganz vermeiden, jedoch durch zügiges Arbeiten auf 30 s beschränken. Um eine Kristallisation der Proben zu vermeiden, werden die Spektren zunächst bei hohen Temperaturen aufgenommen und dann die Temperatur schrittweise gesenkt. Nach den Messungen bei niedrigeren Temperaturen werden die Spektren bei den höchsten Temperaturen erneut aufgenommen und mit den ursprünglichen Spektren verglichen, um eine Veränderung der Probe während des Versuchs ausschließen zu können.

4.5. Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist ein thermisches Analyseverfahren zur Messung von Temperaturen und Wärmeströmen. Mit einem geringen experimentellen Aufwand sowie hohen Heiz- und Kühlraten ermöglichen DSC-Messungen eine schnelle Bestimmung von Phasenund Glasübergangstemperaturen. In dieser Arbeit wird das dynamische Leistungsdifferenzkalorimeter DSC8500 von PerkinElmer verwendet, das zur Klasse der wärmekompensierenden Kalorimeter gehört und durch seine besonders hohe Reaktionsgeschwindigkeit eine bemerkenswerte Messsensitivität aufweist [459]. Für eine DSC-Messung wird ein Aluminiumtiegel mit ca. 50 ml Probenmaterial der Masse m gefüllt, luftdicht verschlossen und, wie in Abbildung 4.7 dargestellt, in einer thermisch isolierten Kammer, die mit einem Platinwiderstandsthermometer und einem Heizwiderstand ausgesattet ist, zentral positioniert. In einer baugleichen Kammer befindet sich ein identischer, jedoch mit trockenem Stickstoff gefüllter, Tiegel, der als Referenz dient. Beide Kammern sind über Helium thermisch an ein Stickstoffwärmebad angebunden, das mit einem Gasdurchflusskryostaten die Analyse von Proben in einem Temperaturbereich von 100 K bis 480 K ermöglicht [459]. Im Verlauf dieser Arbeit werden DSC-Messungen bei gleichbleibendem Druck durchgeführt und der gewünschte Temperaturbereich mit einer konstanten Heizund Kühlrate $\beta = \delta T / \delta t$ abgetastet. Dabei werden beide Kammern demselben Temperaturprogramm ausgesetzt, so dass sich die Temperatur in beiden Kammern stets gleich ändert. Falls die Probe und die Referenz unterschiedliche spezifische Wärmekapazitäten $c_{\rm p}$ aufweisen, unterscheidet sich auch die Leistung der Heizwiderstände in ihren Kammern. Die Differenz der Heizleistungen entspricht dem Wärmefluss $\Phi_{\rm m}$ und fällt, je nachdem ob eine Probenreaktion endotherm, das heißt durch Energiezufuhr, oder exotherm, durch eine Energiefreigabe, erfolgt, positiv oder negativ aus. Mit dem Wärmefluss Φ_0 einer Leermessung lässt sich nun der die isobare Wärmekapazität mit

4. Experimentelle Methoden

$$c_{\rm p} = \frac{\Phi_{\rm m} - \Phi_0}{m\beta} \tag{4.8}$$

bestimmen. Üblicherweise wird lediglich der Wärmestrom $\Phi_{\rm m}$ gegen die Temperatur aufgetragen und ausgewertet, da die Bestimmung von Φ_0 einen erheblichen Mehraufwand erfordert und nicht zur Bestimmung von Phasen- und Glasübergangstemperaturen beiträgt.

Die Wärmekapazität eines Materials ist seine Fähigkeit, Wärmeenergie zu speichern und wird durch die Wärmemenge definiert, die erforderlich ist, um die Temperatur von 1 kg des Stoffes um 1 K zu ändern. Bei konstantem Druck ergibt sich so die isobare Wärmekapazität c_p aus der zeitabhängigen Änderung der Enthalpie H. An einem Phasenübergang erster Ordnung weisen die angrenzenden Phasen unterschiedliche Enthalpien auf. So kommt es bei einer Änderung der Phase zu einer sprunghaften Änderung von H, ohne dass sich die Temperatur ändert. Daraus resultiert theoretisch eine Divergenz in der Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität, die sich in der Realität als lokales Maximum oder Minimum manifestiert. Auch beim Glasübergang ändert sich c_p , jedoch stufenartig und nicht sprunghaft wie bei einem Phasenübergang [244, 460]. Der Konfgurationsanteil von c_p unterkühlter



Abbildung 4.7.: Schematischer Aufbau eines Leistungsdifferenzkalorimeters nach Referenz [461]. Proben- und Referenzkammer sind über Helium thermisch an ein Stickstoffbad gekoppelt. Mit individuellen Heizdrähten (1) und Temperatursensoren (2) können die Kammern auf die gewünschte Temperatur gebracht werden.



Abbildung 4.8.: Schematischer Temperaturverlauf des Wärmeflusses Φ_m eines glasbildenden Materials, das während der Kühlung teilkristallisiert.

Flüssigkeiten verschwindet beim Abkühlen unter $T_{\rm g}$ weitgehend, während der vibratorische Anteil unverändert bleibt [462]. Aus diesem Grund ist die Wärmekapazität die ideale Messgröße zur Erfassung der Übergangstemperaturen von strukturellen Veränderungen in Materialien.

In Abbildung 4.8 ist der Wärmefluss $\Phi_{\rm m}$ eines teilkristallisierenden Glasbildners aus einer DSC-Messung als Funktion der Temperatur aufgetragen. In der vorliegenden Arbeit erfolgte dieser außerordentliche Fall in keiner der untersuchten Proben und wird hier lediglich zur Etablierung der charakteristischen Merkmale der relevanten Prozesse herangezogen. Unter stationären Bedingungen, das heißt, wenn keine Reaktionen oder Phasenübergänge in der Probe stattfinden, erzeugt die DSC eine lineare Wärmeflusskurve, die als Basislinie bezeichnet wird. Wird ein Material mit einer ausreichend kleinen Kühlrate abgekühlt, so durchläuft es einen Kristallisationsprozess, der im Wärmefluss aufgrund der freigesetzten Kristallisationswärme

4. Experimentelle Methoden

durch ein exothermes Minimum gekennzeichnet ist. Die blaue Fläche zwischen der Interpolation der Basislinie, die in Abbildung 4.8 durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist, und dem Minimum entspricht der dabei freiwerdenden Enthalphie. Ist lediglich ein Teil der Probe von der Kristallisation betroffen, so durchläuft der unterkühlte, flüssige Anteil der Probe einen Glasübergang bei $T_{\rm g}$, der sich durch einen stufenartigen, endothermen Beitrag auszeichnet. Während des Heizvorgangs geht der amorphe Anteil ebenfalls mit einem stufenförmigen Anstieg, jedoch mit einem charakteristischen Überschwinger, in die flüssige Phase über. Es existieren unterschiedliche, gebräuchliche Definitionen, wie die kalorimetrische Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ bei einer Scan
rate von $10\,{\rm K/min}$ bestimmt werden kann [252]. In dieser Arbeit wird die "Peak-Onset-Methode" verwendet, die den Eintritt des stufenförmigen Anstiegs in den Heizdaten ermittelt [463]. Dazu wird der Schnittpunkt der Interpolation der Basislinie der amorphen Phase mit der Interpolation der Temperaturabhängigkeit am Wendepunkt des Anstiegs bestimmt, wie in Abbildung 4.8 durch grüne Linien veranschaulicht. Neigt ein Material zur Kristallisation, so bilden sich Kristallkeime auch bei hohen Kühlraten, die während des rapiden Kühlvorgangs jedoch nicht vollständig auskristallisieren können. Erst bei einem erneuten Anstieg der Temperatur wachsen diese Kristallite und führen so zu einem sekundären Kristallisationsprozess, der als Nach- oder Kaltkristallisation bezeichnet wird. Bei höheren Temperaturen schmelzen die kristallinen Anteile der Probe in einem gemeinsamen stark endothermen Prozess. Die rote Fläche ergibt die dafür benötigte Enthalpie, die der Summe der blauen Flächen entspricht, das heißt den Enthalpien, die bei den Kristallisationsprozessen freigesetzt werden. Durch DSC-Messungen kann somit festgestellt werden, ob die Kühlgeschwindigkeit ausreicht, um die Bildung von Kristallkeimen und die damit verbundene Kristallisation zu vermeiden.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Lithiumsalz-basierte DESs

Für eine elektrochemische Anwendung von DESs ist neben einer hohen Speicherkapazität und Energiedichte die Präsenz von geeigneten Ionen notwendig, welche die benötigte elektrochemische Kompatibilität mit verfügbaren Elektrodenmaterialien gewährleisten können. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von HBDs, deren Kationen bereits eine geeignete Spezies, wie Li⁺ oder Na⁺, darstellen. Daher ist die erste Kategorie von DESs, die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurde, DESs, deren Salze lediglich Lithiumkationen enthalten. Der hohe Salzgehalt führt zu einer hohen Ionenleitfähigkeit und die Verwendung einer einzelnen Kationensorte hat den Vorteil, dass sich der Zugang zu den Elektroden für die kleinen Lithiumionen durch die Akkumulation größerer Kationen an den Elektroden vermeiden lässt, wodurch die Leitfähigkeit ebenfalls erhöht wird [34].

Das erste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte Lithiumsalz-basierte DES ist das eutektische Gemisch aus Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)amid (LiTFSI) und Harnstoff (engl. urea), welches einen vielversprechenden Lithiumionen-Elektrolyt-Kandidat darstellt. Die ausgeprägten ionenleitende Eigenschaften dieses DESs wurden bereits bei dessen Entdeckung von Liang *et al.* 2001 angemerkt [391] und in einer Studie zur Molekulardynamik weiterführend untersucht [392]. Dabei konnte eine ausgeprägte Einwirkungen von Harnstoff auf die Transport- und die strukturellen Eigenschaften von LiTFSI ermittelt, und das schnelle Diffusionsverhalten auf das Aufbrechen oder die Schwächung der Bindung zwischen Li⁺ und TFSI⁻ durch die Harnstoffmoleküle mittels Molekulardynamik-Simulationen sowie Raman-Spektroskopie-Experimenten bestätigt werden. Die eutektische molare Zusammensetzung des DESs, die sich dem Phasendiagramm der Publikation [391] als 1 LiTFSI: 3.1 Harnstoff entnehmen lässt, wird im Folgenden untersucht und als LiTFSI/ urea bezeichnet. Obwohl dieselbe Publikation keine σ_{dc} -Referenzwerte für die eutektische Zusammensetzung veröffentlicht, wird die Gleichstromleitfähigkeit einer Verbindung mit dem Molverhältnis von 1:3.6 bei RT sowie 50 °C aufgeführt, die als grobe Richtwerte verwendet werden können.

Ferner wurde in einer aktuellen Veröffentlichung von Cruz *et al.* die Synthese zweier weiterer Lithiumsalz-basierter DESs für die geläufigen HBDs Glycerol und Ethylenglycol (EG) berichtet [464]. Die eutektischen Gemische mit Lithiumtrifluormethansulfonat (LiOTf) wurden bei unterschiedlichen molaren Zusammensetzungen auf ihre thermischen, physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde die Viskosität als treibender Faktor für die ionische Leitfähigkeit der DESs, gemäß der Walden-Regel (2.27), bei RT identifiziert, jedoch die molekulare Rotationsdynamik außer Acht gelassen. Da weder die Phasendiagramme noch die eutektischen Molverhältnisse der beiden Systeme in der Literatur dokumentiert sind, konzentriert sich die folgende Untersuchung auf die molaren Zusammensetzungen mit den jeweils höchsten publizierten RT-Leitfähigkeiten: 1 LiOTf: 3 Glycerol ($0.29 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) und 1 LiOTf: 4 EG ($2.60 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [464], die des Weiteren als LiOTf/ gly bzw. LiOTf/ EG bezeichnet werden.

Die Synthese von LiTFSI/ urea erfolgt nach Referenz [391], indem die Komponeten in einem adäquaten molaren Verhältnis unter Vakuum und in einem Glasgefäß für 19 h bei 375 K erhitzt werden. Auf diese Weise können alle größeren Wassereinschlüsse entfernt und die Ausgangsstoffe gründlich miteinander vermengt werden. Dabei werden die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vom festem Harnstoff aufgebrochen [465] und durch Wechselwirkungen zwischen LiTFSI-Ionen und dem HBD-Molekül ersetzt. Ergebnisse aus Raman-Spektroskopie-Experimenten legen nahe, dass unterdessen eine Spaltung der Ionen von LiTFSI durch Wechselwirkungen zwischen Li⁺ und der CO-Bindung von Harnstoff, begleitet von der Ausbildung neuer H-Brücken zwischen $NH_2^{\delta+}$ und der SO₂-Gruppe von TFSI⁻, erfolgt [391]. Gleichermaßen bilden Glycerol und EG bei der Synthese von LiOTf/ gly und LiOTf/ EG Wasserstoffbrücken mit den Ionen von LiOTf über ihre Hydroxygruppen aus. Bei ihrer Synthese werden adäquate Mengen der Ausgangsmaterialien, analog zu LiTFSI/ urea und wie in Referenz [464] beschrieben, für 16 h (LiOTf/ gly) bzw. 20 h (LiOTf/EG) bei 353 K erhitzt. Schlussendlich liegen alle drei DESs als farblose, transparente und homogene Flüssigkeiten bei RT vor, wobei LiOTf/EG, im Vergleich zu den anderen beiden Gemischen, eine deutlich niedrigere Viskosität aufweist.

Da sich der Wassergehalt auf die intrinsischen Eigenschaften von DESs auswirkt [404, 438, 439], wurde dieser in allen drei Proben vor weiterführenden Untersuchungen mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration ermittelt. In LiTFSI/ urea, Li-OTf/gly und LiOTf/EG betrug der Wassergehalt 0.21, 0.52 und 0.006 Gew.%, was 1.2, 3.0 bzw. 0.038 mol% entspricht. In Referenz [391] finden sich keine Angaben zum Wassergehalt der LiTFSI/ urea-Probe. Für LiOTf/gly und LiOTf/EG ist der Wassergehalt jedoch um ein Vielfaches geringer als in Referenz [464], der mit 3.5 bzw. 5 Gew.% angegeben ist und einem Wasseranteil von 17.9 bzw. 19.1 mol%entspricht. In einem späteren Vergleich der in dieser Arbeit erfassten σ_{dc} -Werte mit den Literaturwerten aus Referenzen [391] und [464] (siehe Abbildung 5.7) wird ersichtlich, dass sich ein erhöhter Wasseranteil positiv auf die Gleichstromleitfähigkeit auswirkt, jedoch nicht mehr den intrinsischen Eigenschaften der wasserfreien DESs entspricht, auf welchen der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt. In Anbetracht der geringen Wassergehalte der hier untersuchten Proben können die Veränderungen der Relaxationseigenschaften sowie der ionischen Leitfähigkeit im Vergleich zu wasserfreien Proben im Folgenden jedoch als so gering eingestuft werden, dass sie vernachlässigt werden können.

Die guten glasbildenden Eigenschaften der drei DESs werden bereits in ihren ursprünglichen Publikationen erwähnt [391, 464] und durch die Ergebnisse aus eigenen DSC-Messungen bestätigt. Die Heizkurven des Wärmestroms $\Phi_{\rm m}$ aller drei Proben offenbaren je einen einzigen Peak mitsamt Überschwinger, der auf einen Glasübergang hindeutet (Abbildung 5.1). Durch die Abwesenheit weiterer Features in $\Phi_{\rm m}(T)$ kann die Präsenz von kristallinen Nebenphasen ausgeschlossen werden. Die Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}^{\rm DSC} = 239$ K, 208 K und 175 K für jeweils LiTFSI/ urea, LiOTf/ gly, und LiOTf/ EG bei einer Heizrate von 10 K/min können, wie in Abbildung 5.1 dargestellt, über die Peak-Onset-Methode bestimmt werden. Die so bestimmten Werte liegen tief unterhalb der Schmelztemperaturen der Ein-



Abbildung 5.1.: DSC-Heizkurven von LiOTf/EG (a), LiOTf/gly (b) und LiTFSI/urea (c), aufgezeichnet bei einer Heizrate von 10 K/min. Die gestrichelten Linien markieren die Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}$, welche mithilfe der Peak-Onset-Methode bestimmt wurden.

zelkomponenten und nahe an den bereits publizierten $T_{\rm g}$ der Eutektika, nämlich 241 K [391] für LiTFSI/ urea in einem Molverhältnis von 1:3 sowie 210 K [464] für LiOTf/ gly. Für die Glasübergangstemperatur von LiOTf/ EG existiert in der Literatur kein Referenzwert.

5.1.1. Dieletrische Spektren

Sowohl die drei HBDs als auch die Anionen TFSI⁻ und OTf⁻ sind asymmetrische Teilchen und besitzen daher ein Dipolmoment. Da sie in den DESs sowohl über rotatorische als auch translatorische Freiheitsgrade verfügen, sollten ihre Reorientierungsbewegungen bzw. Diffusion einen mittels DS nachweisbaren Beitrag in $\boldsymbol{\varepsilon}(\nu)$ erzeugen.

Abbildung 5.2 zeigt die Spektren des Real- (a) und Imaginärteils (b) der komplexen dielektrischen Permittivität, die für LiOTf/ gly bei verschiedenen Temperaturen in einem Frequenzbereich zwischen 10^{-1} und 10^9 Hz mittels der Frequenzantwortanalyse und der Hochfrequenz I-V Messmethode bestimmt wurden [199]. Darüber hinaus wird der Realteil der Leitfähigkeit (c) dargestellt, woraus sich die Gleichstromleitfähigkeit direkt ablesen lässt. Für die beiden höchsten Temperaturen 300 und 318 K sind lediglich Hochfrequenzmessungen vorhanden ($\nu \geq 1$ MHz), die



Abbildung 5.2.: Dielektrische Spektren von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von LiOTf/gly bei ausgewählten Temperaturen zwischen 216 K und 318 K [199]. Der Einsatz stellt eine vergrößerte Ansicht der intrinsischen Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ dar. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits gemäß der Ersatzschaltbildanalyse, welche die blockierenden Elektroden, intrinsischen Relaxationsprozesse (α und sekundär) sowie die Gleichstromleitfähigkeit wie im Text beschrieben charakterisieren. Die gestrichelten Linien in (a), (b) und dem Einsatz heben den Beitrag der α -Relaxation am Beispiel der 240 K-Kurven hervor. Die Fitkurven der Leitfähigkeit (c) wurden mittels Formel (2.32) ermittelt.

jedoch genügen, um die Gleichstromleitfähigkeit und die dipolare Relaxation zu ermitteln.

Der bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen erfasste Anstieg von $\varepsilon'(\nu)$ auf unrealistisch hohe Werte von über 10⁶ ist, wie in Kapitel 2.1.2 weiter ausgeführt, auf die EP zurückzuführen, die bei Ionenleitern häufig beobachtet werden kann [67]. Dieses nicht-intrinsische Phänomen erklärt zugleich die Abnahme von $\sigma'(\nu)$ bei niedrigen Frequenzen, die bei den höchsten Temperaturen auftritt, wie auch das damit einhergehende Abflachen der $\varepsilon''(\nu)$ -Kurve, welches beispielsweise unterhalb von etwa 100 Hz für die 286 K-Kurve erkennbar ist. Ein ähnliches Verhalten von $\sigma'(\nu)$ lässt sich bei einer RT-Messung von LiOTF/gly in der Literatur beobachten [464].

Bei Frequenzen jenseits des Elektroden-dominierten Bereichs zeigen die ε' -Spektren die typischen Anzeichen eines dipolaren Relaxationsprozesses, der durch eine stufenförmige Abnahme mit zunehmender Frequenz gekennzeichnet ist (siehe Vergrößerung im Einsatz von Abbildung 5.2). Die Wendepunkte dieser Stufen verschieben sich beim Absinken der Temperatur merklich zu niedrigeren Frequenzen, was die typische graduelle Verlangsamung der Dynamik in glasbildenden Materialien widerspiegelt [47, 243]. Bei RT befindet sich die Relaxationsstufe in $\varepsilon'(\nu)$ bei etwa 100 MHz und liegt damit in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Glycerol [47] sowie Glycelin [42], einem DESs, das ebenso Glycerol als HBD, jedoch das Salz Cholinchlorid (ChCl), auf das später weiter eingegangen wird, in einem eutektischen Molverhältnis von 2:1 enthält. Beim Abkühlen zeigen sich zunehmend Unterschiede zu den Relaxationszeiten von Glycerol sowie Glycelin, was in einer ebenfalls später diskutierten Gegenüberstellung der Relaxationszeiten in einer Arrhenius-Darstellung deutlich erkennbar wird. Mit sinkenden Temperaturen nimmt die Bedeutung intermolekularer Wechselwirkungen sukzessiv zu, während die Molekularbewegungen bei höheren Temperaturen weitgehend unabhängig voneinander erfolgen. Somit lässt sich folgern, dass die Reorientierung der Glycerolmoleküle, welche 75 % der Probenzusammensetzung ausmachen, eine wesentliche Rolle bei der Erzeugung des in LiOTf/gly beobachteten α -Relaxationsprozesses spielt. Die zweite dipolare Komponente dieses DESs, OTf⁻, führt zu keinem separaten Relaxationsprozess in den Spektren, weshalb ihre Rotation vermutlich eng mit der

des Glycerols gekoppelt ist. Die Detektion eines einzelnen Relaxationsprozesses bei Systemen mit unterschiedlichen Dipolen ist ein häufig beobachtetes und in der Literatur vielfach beschriebenes Phänomen [466, 467].

Wie in Abbildung 2.4 präsentiert, werden Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ von Peaks in $\varepsilon''(\nu)$ begleitet. Wie jedoch häufig bei Systemen mit einer ausgeprägten Leitfähigkeit zu beobachten ist, sind diese Relaxationspeaks im gegenwärtigen System größtenteils durch den starken Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit im Verlustspektrum $\varepsilon''_{dc} \sim \sigma_{dc} \nu^{-1}$ überlagert, was zu einem Anstieg $\sim \nu^{-1}$ bei niedrigen Frequenzen führt. Aus diesem Grund sind lediglich die rechten Flanken der erwarteten Peaks zu erkennen, welche bei hohen Frequenzen zu einer geringeren Abnahme von $\varepsilon''(\nu)$ im Vergleich zum σ_{dc} -Beitrag führen. Die gestrichelte Linie in Abbildung 5.2 (b) kennzeichnet den verborgenen intrinsischen Relaxationspeak der 240 K-Kurve, der sich aus den weiter unten beschriebenen Fits ergibt.

Bei der niedrigsten Temperatur in Abbildung 5.2, bei der die Relaxationsstufe in $\varepsilon'(\nu)$ größtenteils aus dem betrachteten Frequenzfenster herausgeschoben ist, zeigt das Verlustspektrum (b) bei hohen Frequenzen, wie beispielsweise für 216 K bei $\nu > 105$ Hz, einen Bereich mit einer schwachen Frequenzabhängigkeit. Dies deutet auf zusätzliche geringfügigere Beiträge, beispielsweise aufgrund von sekundären Relaxationsprozessen, in diesem Frequenzbereich hin, die ebenfalls häufig in dipolaren glasbildenden Flüssigkeiten [308, 314, 468], einschließlich ionisch leitenden Systemen [42, 176, 288], vorkommen können. Die Diskussion sekundärer Prozesse liegt jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, da sie weder Aufschluss über den Hauptreorientierungsprozess noch über die translatorischen Eigenschaften der Ionen gibt.

Die ionische Gleichstromleitfähigkeit von LiOTf/gly kann anhand von frequenzunabhängigen Plateaus in den σ' -Spektren [siehe Abbildung 5.2 (c)] bei Frequenzen jenseits des Elektroden-dominierten Bereichs bestimmt werden. Die Höhe der Plateaus nimmt mit abnehmender Temperatur stark ab, was die thermisch aktivierte Natur des ionischen Ladungstransports widerspiegelt. Bei höheren Frequenzen lässt sich ein Anstieg von $\sigma'(\nu)$ über die dc-Plateaus hinaus verzeichnen. Dieser Beitrag entspricht der rechten Flanke der α -Relaxationspeaks, die in $\varepsilon''(\nu)$ zu erkennen sind und aufgrund der engen Beziehung (2.32) zwischen σ' und ε'' somit zum Leitfähigkeitsspektrum beitragen.

Zur Beschreibung der Spektren in Abbildung 5.2 werden die EP-Effekte bei der Ersatzschaltbildanalyse (vgl. Kapitel 2.1.5) durch eine verteilte RC-Schaltung in Reihe zur Hauptprobe modelliert. Dieser Ansatz konnte bereits bei anderen DESs [42, 43] sowie bei verschiedenen Ionenleitern [167, 176] erfolgreich angewandt werden. Für die α -Relaxation wird die CD-Formel (2.16) verwendet, während die sekundäre Relaxation mit einer CC-Funktion (2.15) beschrieben wird. Schließlich wird der Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit zum Verlust durch $\varepsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0 \omega)$ berücksichtigt. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 5.2 zeigen Fits, die simultan für $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ durchgeführt wurden und die experimentellen Daten adäquat beschreiben. In diesem Kontext ist zu erwähnen, dass je nach Temperatur lediglich ein Teil der unterschiedlichen Beiträge für die Fits verwendet wurde, um die Anzahl der Parameter zu begrenzen. So können beispielsweise bei niedrigen Temperaturen Elektrodeneffekte vernachlässigt werden, während bei hohen Temperaturen Sekundärrelaxationen keine Rolle spielen.

Analog dazu zeigen die Abbildungen 5.3 und 5.4 die dielektrischen Spektren von Li-OTf/ EG bzw. LiTFSI/ urea, wobei die ε' -Spektren jeweils eine vergrößerte Ansicht der intrinsischen Relaxationsstufen darstellen [199]. Mit den typischen Signaturen der EP bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen, einem intrinsischen Relaxationsprozess in $\varepsilon'(\nu)$ und dem dc-Plateau in $\sigma'(\nu)$ ähneln sie qualitativ denen von LiOTf/ gly in Abbildung 5.2. Insbesondere bei den tiefsten Temperaturen von LiOTf/ EG ist erneut ein schwacher, breiter Verlustpeak bzw. eine Schulter, wie beispielsweise in der 171 K-Kurve bei 104 Hz in Abbildung 5.3 (b), deutlich zu erkennen. Bei den Fits der Tief-Temperatur-Spektren ($T \leq 244$ K) von LiTFSI/ urea ist dagegen ein dritter CC-Beitrag notwendig, um den Hochfrequenzbereich der Kurven korrekt beschreiben zu können. Dieser ist z.B. in $\varepsilon'(\nu)$ bei $\nu \approx 100$ kHz der 204 K-Kurve [siehe Abbildung 5.4 (a)] zu erkennen. So lässt sich der nahezu frequenzunabhängige Verlust bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen erneut durch das oben diskutierte β -Relaxationsszenario erklären.



Abbildung 5.3.: Frequenzabhängige Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der komplexen Permittivität sowie des Realteils der Leitfähigkeit (c) von LiOTf/EG [199]. Die ε' -Spektren sind vergrößerte Ansichten, welche die intrinsischen Relaxationsstufen stärker hervorheben. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits, die, wie im Text ausführlicher beschrieben, mit Hilfe der Ersatzschaltbildanalyse erlangt wurden, und mittels Gleichung (2.32) für (c) berechnet wurden. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit bei 397 K konnten bei dieser Temperatur keine aussagekräftigen Ergebnisse für ε' erzielt werden.



Abbildung 5.4.: Frequenzabhängige Darstellung der Dielektrizitätskonstante ε' (a), des dielektrischen Verlustes ε'' (b) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' (c) von LiTFSI/ urea (analog zu Abbildung 5.3) [199]. Die durchgezogenen Linien sind Fits, die äquivalent zu Abbildung 5.2 und 5.3 erzeugt wurden.

Es ist anzumerken, dass die bisherige Analyse von der kanonischen Interpretation abweicht, die im Großteil der Literatur zur Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit in Ionenleitern vorherrscht, in welcher der erwähnte Übergang vom Gleichstromplateau in $\sigma'(\nu)$ in einen Bereich mit zunehmendem σ' als Übergang von dc- zu ac-Leitfähigkeit interpretiert wird (vgl. Kapitel 2.1.4). Nach dieser Interpretation würden die in Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4 gezeigten Daten ausschließlich im Sinne eines translatorischen Ladungstransports über Ionensprünge analysiert, ohne dass ein Beitrag der dipolaren Reorientierungsdynamik angenommen wird. Ein prominentes Beispiel ist das RBM-Modell, das eine Relaxationsstufe in $\varepsilon'(\nu)$ vorhersagt, die durch lokale Ionenbewegungen verursacht wird. Das RBM wurde in der Vergangenheit unter anderem auf zwei DES-Systeme [45] sowie mehrere ILs [191, 198, 200, 469] angewandt. In diesem Zusammenhang wäre der erwähnte Anstieg von $\sigma'(\nu)$ bei hohen Frequenzen auf die ac-Leitfähigkeit zurückzuführen, die durch Ionenhüpfleitung verursacht wird.

Als Beispiel für die Problematik der Anwendbarkeit dieses Ansatzes auf die vorliegenden Daten zeigt Abbildung 5.5 (a, b) RBM-Fits der LiOTf/gly-Spektren für zwei unterschiedliche Temperaturen (gestrichelte rote Linien) [199]. In beiden Fällen wurden die gleichen Zusatzbeiträge wie in den ursprünglichen CD-Fits in Abbildung 5.2 verwendet, nämlich ein verteilter RC-Schaltkreis zur formalen Berücksichtigung der EP und, für die tiefere Temperatur, ein sekundärer Relaxationsprozess. Bei beiden Temperaturen ist die Qualität der RBM-Fits deutlich geringer als bei den Fits, die einen Relaxationsprozess aufgrund einer Dipolrotation annehmen, welcher mit einer CD-Funktion beschrieben wird (durchgezogene schwarze Linien). Die Beschreibung des stufenförmigen Beitrags in $\varepsilon'(\nu)$ sowie der Schulter im Anstieg von $\sigma'(\nu)$ bei denselben Frequenzen ist mithilfe des RBM nicht vollumfänglich möglich. Wie in den Referenzen [42, 43] erörtert und zuvor diskutiert, ist evident, dass die wohlbekannten Reorientierungsbewegungen der HBDs, welche 75-80 mol% der untersuchten DESs ausmachen, zu signifikanten Relaxationsbeiträgen in den Spektren führen sollten. Da das RBM ausschließlich translatorische Ionenbewegungen berücksichtigt und nicht für dipolare Reorientierungen konzipiert wurde, ist nicht zu erwarten, dass es Daten adäquat beschreibt, die unweigerlich durch dipolare Rotationen geprägt sind. Aufgrund ihres hohen Anteils an stark dipolaren Komponenten wird dieser Umstand insbesondere für Messungen von DESs deutlich. Bei anderen Ionenleitern, wie beispielsweise plastischen Kristallen oder ILs, bei welchen die dipolaren Relaxationen im Verhältnis zur Gleichstromleitfähigkeit oft weniger deutlich ausgeprägt sind (wie z.B. [236, 470]), kann das RBM durchaus vernünftige Fits erzielen [191, 198, 200]. Dabei



Abbildung 5.5.: Frequenzabhängige Auftragung von ε' (a), σ' (b) und M'' (c) von LiOTf/gly bei zwei Temperaturen [199]. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits unter Verwendung einer CD-Funktion für die α -Relaxation, wie bereits in Abbildung 5.2 (a) und (c) gezeigt. Die gestrichelten Linien sind Fits unter Verwendung des RBM. In beiden Fällen wurde die EP mithilfe einer verteilten RC-Schaltung in Reihe zu den intrinsischen Beiträgen modelliert. Für die niedrigere Temperatur wurde eine zusätzliche CC-Funktion zur Beschreibung der sekundären Relaxation in die Fits mit einbezogen. Der Realteil der Permittivität und die Leitfähigkeit wurden simultan angepasst. In der Darstellung des Imaginärteils des Modulus (c) ist eine Doppelpeak-Struktur zu erkennen, die bei 276 K am deutlichsten ist. Die Pfeile in (b) und (c) veranschaulichen, dass die in den Modulspektren beobachteten niedrigfrequenten Schultern in der Nähe der Übergangsfrequenz in $\sigma'(\nu)$ und nicht als Hauptpeaks auftreten.

sollte jedoch weiterhin der Einfluss etwaiger dipolarer Relaxationsprozesse geklärt und in die Auswertung miteinbezogen werden. Folglich kann das RBM nur bei Ionenleitern ohne jegliche dipolare Freiheitsgrade, wie beispielsweise bei der Ionenschmelze $[Ca(NO_3)_2]_{0.4}[KNO_3]_{0.6}[471]$, uneingeschränkt angewandt werden.

In Bezug auf die vorliegenden Messdaten kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass sich Beiträge durch Hüpfleitung, welche mithilfe des RBM beschrieben werden, und Beiträge von dipolaren Reorientierungen in den gemessenen Spektren überlagern. In Referenz [43] konnte die Machbarkeit eines kombinierten Ansatzes aus RBM und dipolarer Rotationsdynamik für ein DES (Glycelin) nachgewiesen werden. Allerdings erschweren die erhöhte Anzahl an Parametern und die problematische Aufschlüsselung der verschiedenen Spektralbeiträge eine eindeutige Interpretation der Ergebnisse. In der bisherigen Diskussion sowie in der Literatur [42, 43] wurde gezeigt, dass DESs-Spektren sowohl ohne zusätzliche ac-Leitfähigkeitsbeiträge, als auch ohne weitere relaxatorische, auf Ionentranslation beruhende Beiträge beschrieben werden können, womit der einzige spektrale Beitrag der ionischen Translation die Gleichstromleitfähigkeit zu sein scheint. Daher werden die vorliegenden Spektren gemäß Ockhams Rasiermesser ausschließlich durch eine dipolare Rotationsdynamik, die in DESs zwangsläufig vorhanden sein muss, und den dc-Ladungstransport beschrieben.

Eine weitere Möglichkeit, die Ergebnisse dielektrischer Messungen an ionisch leitenden Systemen zu präsentieren und zu analysieren, ist die Darstellung des dielektrischen Modulus. Obwohl die Anwendbarkeit und Interpretation dieser Darstellung kontrovers diskutiert wird [212, 214, 216], wird sie häufig zur Analyse dielektrischer Daten verwendet. Wie in Kapitel 2.1.4 ausführlich behandelt, gibt es bei Systemen mit gleichzeitigen Rotations- und Translationsfreiheitsgraden einige bekannte Probleme mit dieser Form der Darstellung, die bei ihrer Anwendung und der Interpretation von Daten berücksichtigt werden müssen. In Abbildung 5.6 sind die Spektren des Imaginärteils des dielektrischen Modulus M'' für LiOTf/ EG (a), LiOTf/ gly [199] (b) und LiTFSI/ urea (c) präsentiert. In allen dreien lassen sich Peaks erkennen, die sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Frequenzen verschieben, was typisch für Relaxationsprozesse ist. Dabei lässt sich feststellen, dass



Abbildung 5.6.: Frequenzabhängige Auftragung des Imaginärteils des dielektrischen Modulus M", gemessen bei verschiedenen Temperaturen für LiOTf/EG (a), LiOTf/gly [199] (b) und LiTFSI/ urea (c). Die Linien stellen Fits mit der HN-Gleichung (2.41) dar. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind für LiOTf/gly lediglich ausgewählte Temperaturen dargestellt.

die vorliegenden M''-Spektren bei niedrigen Temperaturen mit der HN-Funktion (durchgezogene Linien) ausreichend gut reproduziert werden können. Bei genauerer Betrachtung, insbesondere bei höheren Temperaturen, offenbart sich jedoch eine signifikante, sukzessiv zunehmende Abweichung zwischen den Fits und den experimentellen Daten, welche bei LiOTf/gly (a) am stärksten ausfällt. Die Ursache der Divergenz liegt in einer Schulter, die an den niederfrequenten Flanken der M''-Peaks auftritt.

Wie beispielsweise in Referenzen [43, 209, 211] diskutiert, erzeugen dipolare Relaxationsprozesse, die in DESs aufgrund des hohen Gehalts an dipolaren Komponenten vorhanden sein müssen, nicht nur Peaks in den dielektrischen Verlustspektren, sondern auch im Imaginärteil des dielektrischen Modulus, wo sie bei höheren Frequenzen als in $\varepsilon''(\nu)$ auftreten. In solchen ionisch leitenden dipolaren Systemen sollten daher zwei Peaks auftreten, einerseits der Peak der dipolaren Relaxation (bei höheren Frequenzen) und andererseits der Peak, welcher der Leitfähigkeitsrelaxation entspricht (bei niedrigeren Frequenzen), wie bereits vor geraumer Zeit von Johari und Pathmanathan ausführlich erörtert [209]. Dadurch lassen sich die niederfrequenten Schultern in den Modulusspektren von Abbildung 5.6 erklären. Wie ein direkter Vergleich von $M''(\nu)$ und $\sigma'(\nu)$ am Beispiel von LiOTf/gly in Abbildung 5.5 (b) und (c) zeigt [199], treten diese Schultern bei Übergangsfrequenzen ν_{σ} auf (siehe Pfeile in den Abbildungen), welche typisch für Leitfähigkeitsrelaxationen in $\sigma'(\nu)$ sind. Aus der Diskussion zu Abbildung 5.6 geht hervor, dass M''-Spektren keine eindeutige Aufschlüsselung des Leitfähigkeitsbeitrags von dem Beitrag der dipolaren Relaxation erlauben, so dass die einzige eindeutig bestimmbare Peak-Frequenz in $M''(\nu)$ nicht in Zusammenhang mit der Ionenbeweglichkeit steht. Des Weiteren ist der hochfrequente Anstieg in $\sigma'(\nu)$ in ionischen Leitern ohne signifikante Reorientierungsrelaxationen auf einen Übergang von Gleichstrom- zu Wechselstromleitfähigkeit zurückzuführen. In den vorliegenden Systemen stellt die Übergangsfrequenz jedoch einen Übergang von der Gleichstromleitfähigkeit zur dipolaren Relaxation dar, sodass die Aussagekraft der Schulter in M'' hinsichtlich der Charakterisierung der Ionenbeweglichkeit zweifelhaft ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden auf eine Bewertung der Leitfähigkeitsrelaxation verzichtet. Allerdings werden die aus den M''-Spektren mittels HN-Gleichung (2.41) ermittelten mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ später kurz diskutiert.

5.1.2. Gleichstromleitfähigkeit und α -Relaxation

Aus anwendungstechnischer Sicht ist die Gleichstromleitfähigkeit die interessanteste Größe der untersuchten DES-Systeme. Deshalb werden ihre temperaturabhängigen $\sigma_{\rm dc}$ -Werte, die sich aus den Fits in Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4 ergeben, in einer Arrhenius-Darstellung in Abbildung 5.7 (a) (geschlossene Symbole) dargestellt [199]. Im Vergleich zu den einzelnen publizierten RT- und Hochtemperaturwerten aus den ursprünglichen Veröffentlichungen [391, 464] der untersuchten DESs, weisen alle drei Systeme niedrigere σ_{dc} -Werte auf. In den Fällen von LiOTf/gly, und LiOTf/EG liegen die Literaturwerte deutlich oberhalb der gemessenen RT-Gleichstromleitfähigkeiten, während sich bei LiTFSI/ urea eine sprunghafte Abweichung zwischen der Gleichstromleitfähigkeit bei der höchsten erfassten Temperatur und dem niedrigsten Literaturwert sowie eine geringfügige Differenz in per Auge extrapolierten Temperaturverläufen der zwei Datensätze feststellen lässt. Diese Diskrepanzen können in allen drei Fällen mit großer Gewissheit auf unterschiedliche Wasserkonzentrationen in den Proben zurückgeführt werden. Bereits eine geringe Menge an Wasser beeinflusst das H-Brücken-Netzwerk von DESs [405–408, 410] und reduziert ihre Viskosität enorm, was zu einer deutlichen Zunahme in ihrer Leitfähigkeit führt [384, 403, 405]. Der Einfluss von Wasser auf die physikalischen Eigenschaften von DESs, insbesondere bei geringen Konzentrationen, skaliert mit seinem prozentualen Anteil. Ein möglichst geringes Maß an Feuchtigkeit, wie in der vorliegenden Untersuchung, ist daher von entscheidender Bedeutung, um die intrinsischen Eigenschaften von DESs akkurat bestimmen zu können.

Für alle drei Lithiumsalz-basierten DESs treten deutliche Abweichungen von einer einfachen thermisch aktivierten Temperaturabhängigkeit auf. Dieses Verhalten ist typisch für glasbildende Ionenleiter [167, 176, 472] und spiegelt das Nicht-Arrhenius-Verhalten wider, das für die Strukturdynamik glasbildender Flüssigkeiten charakteristisch ist und sich mithilfe einer Modifikation der VFT-Gleichung (2.46) adäquat fitten lässt. Die entsprechenden Fit-Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt [199].



Abbildung 5.7.: Arrhenius-Darstellung der Gleichstromleitfähigkeiten (a) und der aus den Fits der ε -Spektren ermittelten mittleren α -Relaxationszeit (b) für die in dieser Arbeit und in Referenz [42] untersuchten DESs [199]. Zusätzlich sind in (a) Referenzwerte zu den Lithiumsalz-basierten DESs aus ihren Ursprungsveröffentlichungen [391, 464], in (b) die Daten für $\tau(T)$ der reinen HBDs Glycerol [419] (Pluszeichen) und EG [42] (Kreuze) sowie die Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ der DESs auf Lithiumsalzbasis (Sterne), die mithilfe von DSC-Messungen bestimmt wurden, enthalten. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien in (a) und (b) sind Fitkurven gemäß der VFT-Gleichung (2.46). Die vertikale gestrichelte Linie in (a) markiert die RT und die horizontale gestrichelte Linie in (b) gibt $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T_{\rm g}) = 100$ s an.

Während sich die $\sigma_{dc}(T)$ -Kurven der drei vorliegenden DESs bei hohen Temperaturen aneinander annähern, weisen ihre Werte bei niedrigen Temperaturen Unterschiede von mehreren Dekaden auf. Wie bereits für drei mit denselben HBDs wie in den untersuchten Systemen, jedoch auf ChCl basierte DESs, Ethalin, Glycelin und Relin, berichtet [offene Symbole zum Vergleich in Abbildung 5.7 (a)] [42], wurde für DESs mit dem HBD EG die höchste und für Systeme mit Harnstoff als HBD die niedrigste Leitfähigkeit detektiert. Die zunehmenden Abweichungen bei niedrigen Temperaturen scheinen in direktem Zusammenhang mit den Unterschieden in ihren Glasübergangstemperaturen T_g^{DSC} zu stehen, die mittels DSC-Messungen bestimmt wurden und 155 K, 175 K und 205 K für Ethalin, Glycelin bzw. Relin betragen [42]. In Anbetracht des einfachen Bildes von Teilchen, die durch ein viskoses Medium diffundieren, ist es plausibel, dass der starke Anstieg der Viskosität $\eta(T)$ bei Annäherung an T_g , begleitet von einer Verlangsamung der Molekulardynamik, zu einer Abnahme der Ionenbeweglichkeit führt.

Ein weiterer bemerkenswerter Effekt, der in Abbildung 5.7 (a) deutlich wird, sind die systematischen Unterschiede zwischen Lithiumsalz-basierten DESs und DESs mit denselben HBDs, die jedoch auf ChCl basieren (vgl. geschlossene und offene Symbole). In allen drei Fällen liegt die Gleichstromleitfähigkeit der Lithiumsalz-Systeme signifikant unterhalb derer mit ChCl als HBA. Die Unterschiede zwischen Systemen mit demselben HBD sind bei niedrigen Temperaturen am stärksten ausgeprägt, bleiben aber zumindest für LiOTf/EG und LiOTf/gly bis zu den höchsten untersuchten Temperaturen bestehen. Da die Lithiumkationen wesentlich kleiner als die Cholin- und Chlorionen sind (vgl. Abbildung 3.3 für eine räumliche Darstellung von ChCl), könnte für Li⁺ eine höhere Mobilität und damit eine höhere Leitfähigkeit erwartet werden. Jedoch ist, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, ein gegenteiliger Effekt zu beobachten, der zumindest teilweise auf die unterschiedlichen Glastemperaturen zurückzuführen ist. Die kleinen Lithiumionen besitzen ein höheres Verhältnis von Ladung zu Ionenradius, das sogenannte Ionenpotenzial, als die Kationen und Anionen von ChCl, was sowohl zu stärkeren interionischen Wechselwirkungen als auch zu einer ausgeprägteren Bindung der Li-Kationen an die HBD-Moleküle führen sollte. So wird das lokale, flüchtige strukturelle Netzwerk der Flüssigkeiten stabilisiert, was bei einer gegebenen Temperatur zu einer

erhöhten Viskosität und somit zu einer höheren Glasübergangstemperatur führt. Selbstverständlich sollten die stärkeren Wechselwirkungen der Lithiumkationen untereinander sowie mit anderen Komponenten auch ihre Mobilität beeinträchtigen, selbst ohne eine Änderung der Viskosität, was die anhaltenden Leitfähigkeitsunterschiede bis zu hohen Temperaturen weit über $T_{\rm g}$ erklären könnte. Eine Abnahme der Ionenleitfähigkeit durch den Austausch größerer Ionen durch kleinere ist ein bekanntes Phänomen, das unter anderem auch in ILs beobachtet wurde [200, 473]. Allerdings muss in diesem Kontext darauf hingewiesen werden, dass die DS prinzipiell nicht zwischen Leitfähigkeitsbeiträgen von Kationen und Anionen unterscheiden kann und Letztere mit Sicherheit ebenfalls zum beobachteten σ_{dc} beitragen. Die vorliegenden Ergebnisse stützen jedoch die Annahme, dass die Lithiumkationen eine wesentliche Rolle hinsichtlich des Ladungstransports in den untersuchten Systemen spielen. Dieser Befund stimmt mit den Resultaten einer vergleichsweise hohen relativen Beweglichkeit der Lithiumionen überein, welche für das Harnstoffsystem LiTFSI/ urea anhand molekulardynamischer Simulationen berechnet wurde [392, 474]. Die behandelten Lithiumsalz-DESs stellen somit nach wie vor vielversprechende Kandidaten für lithium-basierte Batteriesysteme dar [393, 464].

In Teil (b) von Abbildung 5.7 werden die mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T)$ (geschlossene Symbole), die mithilfe von Gleichung (2.18) aus den Parametern der CD-Funktion berechnet wurden, die wiederum zur Beschreibung der α -Relaxation in den Fits der dielektrischen Spektren verwendet wurde, in Arrhenius-Darstellung gezeigt [199]. Die offenen Symbole kennzeichnen erneut die Ergebnisse für die entsprechenden ChCl-basierten DESs [42, 412]. Genau wie bei $\sigma_{dc}(T)$ weist die Temperaturabhängigkeit von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$, welche die dipolare Reorientierungsdynamik charakterisiert, deutliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten auf, wie es für glasbildende Flüssigkeiten typisch ist [47, 84, 241, 243]. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten in Abbildung 5.7 (b) ähnelt in etwa einer Spiegelung der $\sigma_{dc}(T)$ -Kurve (a) und folgt einem vergleichbaren Verlauf. Unter den Lithiumsystemen weist LiTFSI/ urea die höchsten und LiOTf/ EG die niedrigsten $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ -Werte bei jeweils gleichen Temperaturen auf. Die Lithiumsalz-Systeme haben systematisch längere Relaxationszeiten als die ChCl-Systeme mit denselben HBDs. Auch hier können die Unterschiede teilweise auf die unterschiedlichen Glastemperatu-

	$T_{\rm VF}^{\sigma}$ (K)	D_{σ}	$\sigma_0 \; (\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	$T_{\rm VF}^{\tau}$ (K)	D_{τ}	$ au_0$ (s)
LiOTf/EG	122	12.4	5.3	128	11.4	4.8×10^{-13}
LiOTf/gly	154	11.5	22	157	12.3	5.2×10^{-15}
LiTFSI/ urea	208	4.1	1.4	203	5.2	7.9×10^{-14}

Tabelle 5.1.: VFT-Parameter, die aus den VFT-Fits von $\sigma_{dc}(T)$ und $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T)$ in Abbildung 5.7 für LiOTf/ EG, LiOTf/ gly und LiTFSI/ urea erhalten wurden [199].

ren zurückgeführt werden, wenn man das vereinfachte Bild asymmetrischer, in einem viskosen Medium rotierender Teilchen heranzieht. Im Allgemeinen zeigt ein Vergleich der Abbildungen 5.7 (a) und (b), dass sowohl die ionische Translationsals auch die dipolare Reorientierungsdynamik zumindest teilweise gekoppelt sind. Eine ähnliche Kopplung konnte bereits für Glycelin, Ethalin und Relin nachgewiesen werden [42], die, wie in einer kürzlich durchgeführten Untersuchung belegt werden konnte, mit geringfügigen Abweichungen für Relin, hauptsächlich durch die Viskosität bestimmt wird [43]. Auf mögliche Kopplungsphänomene in den Lithiumsystemen wird im nächsten Unterkapitel im Detail eingegangen.

Die aus den VFT-Fits von $\sigma_{dc}(T)$ und $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T)$ ermittelten Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Stärkeparameter D und Vogel-Fulcher-Temperaturen $T_{\rm VF}$ der beiden Messgrößen liegen in derselben Größenordnung, was auf eine Kopplung der Ionen- und Reorientierungsdynamik hindeutet. Mittels Gleichung (2.47)kann aus D_{τ} der Fragilitätsparameter m, der ein häufig verwendetes Maß für die Abweichungen von $\langle \tau \rangle(T)$ vom Arrhenius-Verhalten darstellt [265], berechnet werden. Dabei ergeben sich für LiOTf/EG, LiOTf/gly und LiTFSI/urea jeweils Zahlenwerte von 68, 64 und 129. Innerhalb der Stark-Fragil-Klassifizierung für glasbildende Flüssigkeiten (siehe Kapitel 2.2.2) lassen sich die vorliegenden DES somit als mittel-fragil bis fragil charakterisieren. Grundsätzlich hat die Fragilität eines glasbildenden Ionenleiters Einfluss auf seine Leitfähigkeit bei RT, wie in Referenz [235] für ILs demonstriert wurde. Im vorliegenden Fall führt beispielsweise das deutlich kleinere D_{σ} des Harnstoffsystems zu einer markanteren Krümmung der $\sigma_{dc}(T)$ -Kurve in Abbildung 5.7 (a). Dadurch ergibt sich bei RT eine erhöhte Leitfähigkeit, die trotz der höheren Glastemperatur von LiTFSI/ urea in derselben

Größenordnung mit LiOTf/gly liegt. Der Grund für die höhere Fragilität der Harnstoffsysteme ist nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass komplexe Ionen-HBD-Anhäufungen, wie sie in Relin gefunden wurden [276], auch in LiTFSI/ urea vorliegen könnten, was zu einer komplexeren Energielandschaft und damit zu einer erhöhten Fragilität führt [269, 272].

Die Glasübergangstemperatur wird häufig anhand $\langle \tau \rangle(T_{\rm g}) = 100 \,\mathrm{s}$ bestimmt (vgl. Kapitel 2.2.1). Durch Extrapolation der Fitkurven in Abbildung 5.7 (b) können so für LiOTf/EG, LiOTf/gly und LiTFSI/ urea jeweils 172 K, 208 K und 233 K ermittelt werden. Für die EG- und Glycerol-Systeme ergeben sich dadurch gute Übereinstimmungen mit den entsprechenden $T_{\rm g}$ -Werten aus den DSC-Messungen. Der im Vergleich zu $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ um 6 K niedrigere Wert für LiTFSI/ urea könnte auf eine leicht entkoppelte und beschleunigte Reorientierungsdynamik bei tiefen Temperaturen hinweisen. Um diese Annahme zu bestätigen, sind jedoch weitere Untersuchungen, z.B. durch RS-Messungen, erforderlich.

Für das HBD Glycerol liegen Daten zur Relaxationszeit in einem breiten Temperaturbereich vor [419], wie durch die Pluszeichen in Abbildung 5.7 (b) dargestellt. Während die Zugabe von ChCl zu Glycerol zu einer Beschleunigung der Reorientierungsbewegungen führt, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, wie durch eine Verkürzung der Relaxationszeiten (leere Kreise) dargestellt, wird bei der Zugabe von LiOTf eine Verlangsamung beobachtet (geschlossene Kreise). Letzteres wurde auch für die Zugabe von LiCl in Glycerol berichtet [208]. Prinzipiell kann argumentiert werden, dass die Zugabe von Ionen das intermolekulare Wasserstoffbrückennetzwerk von reinem Glycerol, wie es beispielsweise bei den relativ großen Ionen in Glycelin der Fall ist, teilweise aufbricht und schwächt, was zu allgemein schnelleren Molekulardynamiken, einschließlich schnellerer Rotationsbewegungen, führt. Die Zugabe von Lithiumkationen erzeugt scheinbar einen gegenteiligen Effekt. Aufgrund seines kleinen Radius besitzt Li⁺ ein hohes Ionenpotential, das zu starken Wechselwirkungen führt und durch seine Beteiligung am Wasserstoffbrückennetzwerk des DESs die intermolekularen Bindungen teilweise durch stärkere Ionenbindungen ersetzt, was die Dynamiken des Systems verlangsamt. Obwohl diese einfache Überlegung plausibel erscheint, sind durchaus auch komplexere Interaktionen zwischen Ionen

und HBDs, wie sie für die erwähnten ChCl-basierten Systeme bereits nachgewiesen wurden [276, 475–477], in den Lithiumsalz-DESs wahrscheinlich. Da diese sowohl die dipolare Reorientierungs- als auch die ionische Translationsdynamiken beeinflussen dürften, sind weitere Untersuchungen, beispielsweise mit Kernspinresonanzmessungen, erforderlich, um die Rolle solcher Komplexe hinsichtlich der molekularen und ionischen Dynamiken in dieser Familie von DESs zu klären.

Für das HBD EG sind ebenfalls temperaturabhängige Relaxationsdaten verfügbar [42], die in Abbildung 5.7 (b) durch Kreuze dargestellt sind. Genau wie bei Glycerol führt die Zugabe eines Lithiumsalzes zu einer erheblichen Verlangsamung der Reorientierungsbewegungen. Wie jedoch bereits in Referenz [42] angemerkt, ändert sich die Relaxationszeit von EG durch die Zugabe von ChCl, im Gegensatz zu Glycerol, nicht wesentlich. In Anbetracht der Diskussion des vorherigen Absatzes impliziert diese Tatsache, dass die Bindung der HBD-Moleküle innerhalb des strukturellen Netzwerks sowohl in reinem EG als auch in Ethalin eine ähnliche Stärke aufweist. Bemerkenswert ist, dass das EG-Molekül anstelle von drei Hydroxygruppen, wie in Glycerol, lediglich zwei aufweist (vgl. Abbildung 3.2). In reinem EG sollte das zu einem qualitativ anderen Netzwerk als in Glycerol führen, da dessen dreidimensionale Vernetzung weniger stark ausgeprägt ist als bei Glycerol. Die schwächere Netzwerkstruktur von EG reagiert weniger empfindlich auf die Zugabe großer Ionen. Allerdings zeigt sich nach wie vor eine ausgeprägte Sensibilität gegenüber der Einwirkung kleiner Ionen, wie die gegenwärtige Untersuchung von LiOTf/EG verdeutlicht. Für reinen Harnstoff liegt in der Literatur lediglich eine einzige Relaxationszeit in der Schmelze bei 406 K vor [413], sodass keine Aussagen über den Einfluss von Ionenbeimischungen getroffen werden können.

5.1.3. Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken

In Referenz [42] konnte für Ethalin und Glycelin eine nahezu perfekte Kopplung der dipolaren Reorientierungsdynamik mit der translatorischen Ionendynamik anhand einer fast identischen Temperaturabhängigkeit von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und ρ_{dc} nachgewiesen werden, was $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle \sim \rho_{dc}$, gemäß der DSE-Beziehung (2.31), impliziert. Bei Relin hingegen wurde eine schwache, aber signifikante Entkopplung der zwei Dy-



Abbildung 5.8.: Arrhenius-Darstellung der mittleren Relaxationszeiten (linke Ordinate) aus den Fits der Permittivitätsspektren $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (Kreuze) und des Modulusspektrums $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ (Quadrate), der Relaxationszeiten aus der visuell abgeschätzten Position des $M''(\nu)$ -Hauptpeaks $\tau_{\rm M}^{\rm Peak}$ (Rauten) sowie des Gleichstromwiderstands (Kreise, rechte Ordinate) von Li-OTf/gly [199]. Auf die Skalierung der Achsen wird im Text weiter eingegangen. Die durchgezogenen Linien sind Fits mit der VFT-Gleichung (wie in Abbildung 5.7) unter Berücksichtigung von $\rho_{\rm dc} =$ $1/\sigma_{\rm dc}$. Die gestrichelte Linie entspricht der VFT-Fitkurve der α -Relaxationszeit aus den ε -Spektren (obere durchgezogene Linie), die um den Faktor 19 zu niedrigeren Werten verschoben wurde.

namiken festgestellt. Im Folgenden wird diese Kopplung für die untersuchten Lithiumsalz-basierten DESs untersucht. Je System sind in Abbildungen 5.8 und 5.9 die Logarithmen der erfassten Relaxationseiten sowie des Gleichstromwiderstands in einem gemeinsamen Diagramm dargestellt [199]. Dabei wird für beide Ordinaten die gleiche Anzahl an Dekaden verwendet. Bei einer geeigneten Wahl der Startwerte beider y-Achsen wäre eine vollkommene Übereinstimmung der Kurven ein Zeichen für die direkte Proportionalität beider Größen. Da Entkopplungseffekte bei hohen Temperaturen für gewöhnlich am schwächsten ausgeprägt sind, ist die Skalierung der y-Achsen so aufeinander abgestimmt, dass die Datenpunkte bei der höchsten gemeinsam erfassten Temperatur aufeinander liegen. Wie sowohl aus den drei



Abbildung 5.9.: Arrhenius-Darstellung der mittleren Relaxationszeiten (linke Ordinate) aus den Fits der Permittivitätsspektren $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (Kreuze) und der Modulusspektren $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ (Quadrate), sowie der Gleichstromwiderstände (Kreise, rechte Ordinate) von LiOTf/EG (a) und LiTFSI/ urea (b) [199]. Analog zu Abbildung 5.8 sind die durchgezogenen Linien VFT-Fits und die gestrichelten Linien eine um den Faktor 45 (a) bzw. 4.5 (b) nach unten verschobene $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ -Fitkurven.

Diagrammen, als auch bereits aus der Gegenüberstellung der zwei Größen in Abbildung 5.7 hervorgeht, weisen $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und ρ_{dc} eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf. Im Gegensatz zu Ethalin und Glycelin [42, 43] treten insbesondere für LiOTf/gly und LiOTf/EG kleine, allerdings signifikante Entkopplungseffekte auf, während für das harnstoffbasierte System eine gute Übereinstimmung beider Größen erreicht werden konnte. In LiOTf/gly und LiOTf/EG weisen die Temperaturverläufe von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und ρ_{dc} eine mit abnehmender Temperatur wachsende Diskrepanz auf, die bei den tiefsten detektierten Temperaturen etwa eine Dekade beträgt. Dieses Verhalten ähnelt dem von Relin, für das aktuelle Viskositätsmessungen in einem breiten Temperaturbereich offenbart haben, dass die dipolare Rotationsdynamik eine gute Kopplung an die Viskosität besitzt, während die Ionenbewegungen eine Entkopplung von beiden Dynamiken aufweisen [43]. Ergänzende Viskositätsmessungen sind notwendig, um zu klären, ob ein ähnliches Szenario für die vorliegenden Lithiumsalz-DESs zutrifft, aber auch um die in LiTFSI/ urea identifizierte starke Kopplung besser verstehen zu können.

In Referenz [43] wurde für Glycelin, Ethalin und Relin eine nahezu perfekte Kopplung zwischen der dipolaren Rotation und der Viskosität gefunden. Sofern eine solche Kopplung auch bei den vorliegenden Systemen existiert, liefern die Kreuze in Abbildungen 5.8 und 5.9, welche die dipolare Reorientierungsdynamik charakterisieren, auch eine Abschätzung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. In diesem Fall implizieren die Diagramme, dass die Ionenbeweglichkeit in LiOTf/gly und LiOTf/EG bei niedrigen Temperaturen größer ist, als es das naive Bild von Kugeln, die sich translatorisch in einem viskosen Medium bewegen, erwarten lässt. Unabhängig davon zeigen die in den Abbildungen 5.8 und 5.9 (a) beobachteten Entkopplungseffekte, dass ein Drehtür-Szenario, bei dem die Rotation der Dipole Pfade für die Translationsbewegungen der Ionen öffnet, nicht der dominierende Ladungstransportprozess in diesen beiden Materialien ist. Der Drehtürmechanismus, der sich durch eine gute Kopplung von dipolaren Rotations- und ionischen Translationsbewegungen äußert ($\tau \sim \rho_{\rm dc}$), wurde in plastischen Kristallen [11, 167], verschiedenen ILs [176] und auch in Glycelin und Ethalin [42, 43] beobachtet, liegt bei den zwei vorliegenden DESs jedoch nicht vor. Dabei ist zu beachten, dass die Anwendbarkeit des Drehtürmechanismus bei vielen plastischen Kristallen eindeutig belegt ist [11, 167, 173], und bei ILs ebenfalls wahrscheinlich ist [176]. Bei den DESs Glycelin und Ethalin können die Ergebnisse jedoch auch durch eine Rotations-Translations-Kopplung über die Viskosität mit der DSE-Gleichung (2.29) und der Walden-Regel (2.27) erklärt werden [43]. Insofern können Abweichungen von $\tau \sim \rho_{dc}$ einen dominanten Drehtür-Ladungstransport im Allgemeinen ausschließen, wobei die Gültigkeit dieser Proportionalität alleine nicht hinreichend für die Begründung eines Drehtürmechanismus ist.

Wie bereits erwähnt, wurde für die ChCl-basierten DESs eine gute Kopplung von Ionen- und Rotationsbewegungen für die HBDs EG und Glycerol festgestellt, während für Harnstoff eine gewisse Entkopplung beobachtet wurde [42]. Bei den vorliegenden Lithiumsalz-basierten DESs ist die Situation genau umgekehrt, so dass eine relativ gute Kopplung für das Harnstoffsystem und eine schlechtere Kopplung für EG und Glycerol identifiziert werden konnte. Das Harnstoffmolekül unterscheidet sich durch die Wasserstoffbrückenbindung der NH₂- und Carbonylgruppen anstelle der Hydroxylgruppen der Alkohol-HBDs, wobei unklar ist, wie das die Kopplung beeinflusst. Des Weiteren ist bemerkenswert, dass das vorliegende Harnstoffsystem ein anderes Anion (TFSI⁻) als die beiden anderen Systeme (OTf⁻) aufweist, was möglicherweise auch die Ursache für die stärkere Kopplung der Dynamiken in diesem DES ist. Das TFSI-Anion ist wesentlich voluminöser als das OTf-Anion, was sich sicherlich auch auf den Kationen- und Anionentransport auswirkt, beispielsweise dadurch, dass die rotierenden HBD-Moleküle, verglichen mit OTf⁻, größere Lücken für den TFSI⁻-Transport öffnen müssen. Obwohl die DS die Unterschiede zwischen den verschiedenen DES-Systemen aufzeigen kann, sind ergänzende Experimente mit anderen Messmethoden, wie beispielsweise Kernspinresonanzuntersuchungen. erforderlich, um detaillierte Informationen auf mikroskopischer Basis zu gewinnen und somit die Ursachen des abweichenden Verhaltens der Harnstoffsysteme, sowohl in den Lithium- als auch in den ChCl-basierten DES, abschließend klären zu können.

In den Abbildungen 5.8 und 5.9 sind neben den Parametern aus den Fits der ε -Spektren auch die mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau_{\rm M} \rangle$, die aus den HN-Fits der M''-Spektren ermittelt wurden (Quadrate) dargestellt. Bei einer niaven Anwendung des Modulusformalismus entspräche $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ der Leitfähigkeitsrelaxationszeit,

die die Ionenbeweglichkeit charakterisiert. Wie bereits erläutert, lässt sich im vorliegenden Fall eines Ionenleiters mit ausgeprägten Rotationsfreiheitsgraden der Hauptpeak in $M''(\nu)$ jedoch auf die Reorientierung der Dipole zurückführen. Diese Annahme kann dadurch bestätigt werden, dass $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ in allen drei Systemen dieselbe Temperaturabhängigkeit aufweist wie die α -Relaxationszeit. Das wird in Abbildungen 5.8 und 5.9 durch eine um einen festen Faktor verschobene VFT-Fitkurve von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (gestrichelte Linien) veranschaulicht. Wie in Referenz [211] hergeleitet, lässt sich die Beziehung zwischen den unterschiedlichen Relaxationszeiten mit $\langle \tau_{\rm M} \rangle / \langle \tau_{\alpha} \rangle = \rho \varepsilon_{\infty} / \varepsilon_{\rm s}$ charakterisieren, wobei ρ einen Indikator für das Ausmaß der Relaxationszeitenverteilung darstellt und im Debye-Fall $\rho = 1$ und für polare Systeme mit einer Verteilung von Relaxationszeiten $0.03 \le \rho \le 1$ ergibt. Die unterschiedlichen Verschiebungsfaktoren der VFT-Kurven in den drei untersuchten Systemen lassen sich so auf ihre unterschiedlichen $\varepsilon_{\infty}/\varepsilon_{\rm s}$ -Beziehungen zurückführen. Sie liegen in allen drei Systemen sowie im gesamten Temperaturbereich innerhalb des Definitionsrahmens von ρ und bestätigen eine signifikante Verteilung von Relaxationszeiten. Lediglich in LiOTf/gly sind leichte Abweichungen im Temperaturverhalten von $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ und $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ zu erkennen, was auf die Abweichung der HN-Fits von den experimentellen Daten, insbesondere bei hohen Temperaturen zurückzuführen ist. Wie bereits diskutiert, können diese auf den Leitfähigkeitsbeitrag in $M(\nu)$ bei niedrigen Frequenzen begründet werden. Für einen präziseren Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Hauptpeaks in $M''(\nu)$ sind in Abbildung 5.8 zusätzlich die Relaxationszeiten aus den visuell abgeschätzten Positionen des Hauptpeaks $\tau_{\rm M}^{\rm Peak}$ (Rauten) dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit von $\tau_{\rm M}^{\rm Peak}$ weist eine bessere Übereinstimmung mit dem Temperaturverlauf der verschobenen VFT-Fitkurve der α -Relaxationszeiten aus $\varepsilon(\nu)$ auf als die von $\langle \tau_{\rm M} \rangle(T)$, was den Einfluss von dipolaren Rotatoren auf die M''-Spektren erneut bestätigt. Gleichfalls zeigen Abbildungen 5.8 und 5.9, dass $\langle \tau_{\rm M} \rangle$ bzw. $\tau_{\rm M}^{\rm Peak}$ in allen drei DES-Systemen von $\rho_{\rm dc}(T)$ entkoppelt sind. Der spezifische Widerstand verhält sich umgekehrt proportional zur Ladungsträgerdichte und -beweglichkeit. Wenn $\tau_{\rm M}$ tatsächlich die Ionenbeweglichkeit widerspiegeln würde, wäre die beobachtete Entkopplung von $\tau_{\rm M}(T)$ und $\rho_{\rm dc}(T)$ gleichbedeutend mit einer starken temperaturabhängigen Variation der Anzahl der Ionen, die bei hohen Temperaturen bis zu eine Dekade betragen würde, was allerdings unwahrscheinlich ist.



Abbildung 5.10.: Doppelt-logarithmische Auftragung der Gleichstromwiderstände von LiOTf/EG, LiOTf/gly und LiTFSI/ urea gegen die Relaxationszeiten aus der Ersatzschaltbildanalyse ihrer Permittivitätspektren [199]. Die obere gestrichelte Linie mit Steigung eins entspricht einem linearen Verhalten gemäß der DSE-Beziehung (2.31) und stellt die zuvor verwendete Fitkurve der Glycelin- und Ethalin-Daten dar [42]. Die durchgezogenen Linien sind fraktionelle DSE-Beziehungen, $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle^{\xi}$, die die vorliegenden Systeme beschreiben. Die untere gestrichelte Linie stellt die fraktionelle DSE-Beziehung mit $\xi = 0.93$ dar, die zur Anpassung der Relin-Daten in Referenz [42] verwendet wurde.

Schließlich zeigt Abbildung 5.10 die Änderung des Gleichstromwiderstands mit der α -Relaxationszeit bei unterschiedlichen Temperaturen für die untersuchten DESs [199]. Wie in Referenz [42] angemerkt, gilt für Glycelin und Ethalin die DSE-Beziehung (2.31) $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (obere gestrichelte Linie mit Steigung eins) [162– 164]. Im Gegensatz dazu weist Relin eine fraktionelle DSE-Beziehung, $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle^{\xi}$, mit $\xi = 0.93$ auf (untere gestrichelte Linie), welche bereits in unterschiedlichen glasbildenden Systeme beobachtet werden konnte [162, 163]. Wie bereits in Ab-
bildungen 5.8 und 5.9 angedeutet, weichen auch die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Lithiumsalz-basierten DESs signifikant von der DSE-Beziehung ab und folgen, ähnlich wie Reline, einem fraktionellen Potenzgesetz mit $\xi = 0.89, 0.88$ bzw. 0.96 für LiOTf/EG, LiOTf/gly und LiTFSI/urea (durchgezogene Linien). Erneut zeigt das harnstoffbasierte System ein von den beiden anderen Systemen abweichendes Verhalten. In Übereinstimmung mit der ausgeprägten Korrelation der Temperaturverläufe beider Größen in Abbildung 5.9 (c) liegt der Exponent ξ für dieses System bei nahezu eins. Zudem verdeutlicht Abbildung 5.10, dass LiOTf/gly und LiTFSI/ urea insbesondere bei niedrigen Temperaturen eine deutliche Erhöhung der Gleichstromleitfähigkeit für eine gegebene Relaxationszeit aufweisen. Unter der Annahme der erwähnten Reorientierungs-Viskositäts-Kopplung mittels DSE-Gleichung (2.29) lässt sich eine entsprechende Erhöhung von σ_{dc} auch für eine gegebene Viskosität prognostizieren [43]. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass die Gleichstromleitfähigkeiten der Lithiumsalz-DESs bei gegebenen Temperaturen gegenüber denen der ChCl-DESs dennoch niedriger ausfallen. Die Gleichstromleitfähigkeit der vorliegenden Systeme wäre jedoch noch geringer, wenn die Entkopplung durch die fraktionelle DSE-Beziehung entfallen würde.

5.2. Mit LiCl angereichertes Glycelin

Für die Verwendung als Elektrolyte in elektrochemischen Anwendungen sind DESs mit geeigneten Ionen, wie Li⁺ für Lithium-Ionen-Batterien, von besonderem Interesse. Eine Möglichkeit sind DESs wie LiOTf/EG, LiOTf/gly und LiTFSI/urea (Kapitel 5.1), die durch das Mischen eines HBDs mit einem Lithiumsalz hergestellt werden [34, 391–393, 464]. Allerdings erfordert die eutektische Zusammensetzung dieser Gemische einen hohen Lithiumsalzanteil, was die Kosten im Vergleich zu herkömmlichen Elektrolyten signifikant erhöht [396]. Des Weiteren führt der hohe Anteil an Lithium-Kationen, zumindest im Fall der bisher untersuchten Lithiumsalzbasierten DESs, zu einer, im Vergleich zu verwandten ChCl-basierten DES-Systemen sowie zu den reinen HBDs, signifikanten Verlangsamung der Translations- und Rotationsdynamiken, was eine Stärkung des strukturellen Netzwerks aufgrund des hohen Ionenpotentials von Li⁺ vermuten lässt. Ein alternativer Ansatz besteht daher in der Zugabe geringer Mengen eines Lithiumsalzes zu einem kostengünstigen DES [38, 40, 394–398]. In diesem Kontext sind die natürlichen DESs, die NADESs, von besonderem Interesse. Da ihre Bestandteile in der Natur vorkommen, werden sie als umweltfreundlich, gering toxisch und wiederverwertbar eingestuft [19, 21, 24, 369, 370].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der erstmaligen dielektrischen Charakterisierung des mit 1 bzw. 5 mol% LiCl angereicherten NADES Glycelin, einer 1:2 molaren Mischung aus ChCl und Glycerol mit einem weiten elektrochemischen Fenster [478], das in seiner Reinform bereits umfassend untersucht wurde [42, 43, 306, 479–482], präsentiert. Durch die Zugabe von LiCl wird die Einführung einer zusätzlichen Anionenspezies vermieden, die, wie das häufig verwendete LiTFSI, ein eigenes Dipolmoment aufweisen könnte, was die Interpretation der Ergebnisse erleichtert. Obwohl der Glasübergang von mit Lithiumsalz angereicherten DESs in Referenz [38] bereits thematisiert wurde, fehlt es bislang an einer umfassenden Analyse, welche die Auswirkungen einer Lithiumsalzanreicherung auf die glasbildenden Eigenschaften sowie die rotatorischen Dynamiken in DESs beleuchtet. Die vorliegende Analyse, deren Ergebnisse in Referenz [238] publiziert sind, schließt diese Lücke und stellt insofern die bis dato erste umfangreiche Untersuchung dieser Art dar. Da sowohl ChCl als auch LiCl hydrophil sind, erfolgt die Synthese der Proben in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre. Das NADESs Glycelin wird unter kontinuierlichem Rühren von ChCl und Glycerol im eutektischen Mischungsverhältnis bei 328 K über einen Zeitraum von 24 h hergestellt. Im Anschluss wird die entsprechende Menge LiCl (1 bzw. 5 mol%) zu Glycelin hinzugegeben und das Gemisch bei 328 K für jeweils 1.5 h mit einem Magnetrührer sorgfältig verrührt, bis sich eine homogene, transparente und viskose Flüssigkeit ohne kristalline Rückstände bildet. Da die Wasserkonzentration der beiden Proben mittels Karl-Fischer-Titration auf < 0.05 Gew.% bestimmt wurde, kann der geringe Wasseranteil bei der Interpretation der Daten problemlos vernachlässigt werden.

Die Heizkurven des Wärmestroms $\Phi_{\rm m}$ der zwei untersuchten LiCl-Konzentrationen zeigen je einen einzigen Peak, der für eine Heizrate von 10 K/min in Abbildung 5.11 dargestellt ist. Die Glasübergangstemperaturen der beiden Gemische, $T_{\rm g} \approx 176 \,\mathrm{K} \,(1 \,\mathrm{mol}\%)$ und 178 K (5 mol%), deuten auf eine im Vergleich zu reinem Glycelin ($T_{\rm g} = 175 \,\mathrm{K} \,[43]$) leichte Verlangsamung der Dynamiken hin, die mit der LiCl-Konzentration skaliert. Verglichen mit der Glasübergangstemperatur des HBDs Glycerol, $T_{\rm g} = 185 \,\mathrm{K} \,[419]$, kann jedoch von schnelleren Molekulardynamiken als in dem strukturell stark vernetzten Glycerol ausgegangen werden.



Abbildung 5.11.: DSC-Heizkurven für Glycelin mit 1 bzw. 5 mol% beigemengtem LiCl, die bei einer Heizrate von 10 K/min gemessen wurden (Supporting Information für Referenz [238]). Die gestrichelten Linien in beiden Graphen demonstrieren die Bestimmung der Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ des jeweiligen Gemischs mithilfe der Peak-Onset-Methode.

5.2.1. Dieletrische Spektren

Aufgrund der dipolaren Komponenten mit rotatorischen Freiheitsgraden in DESs gestaltet sich die Interpretation ihrer dielektrischen Daten, wie bereits in Kapitel 5.1.1 für Lithiumsalz-basierte DESs demonstriert und ausführlich diskutiert, etwas komplexer. Diese Problematik kann durch der Betrachtung der komplexen dielektrischen Permittivität sowie der komplexen Leitfähigkeit reduziert werden. Im Folgenden wird daher der erfolgreiche Ansatz weiterverfolgt, den Real- und Imaginärteil der Permittivität mittels Ersatzschaltbildanalyse simultan auszuwerten. Die Abbildungen 5.12 und 5.13 zeigen die Spektren der komplexen Permittivität $\boldsymbol{\varepsilon}$ (a, b) und des Realteils der Leitfähigkeit σ' (c) für Glycelin mit 1 bzw. 5 mol% LiCl. Die wesentlichen Merkmale beider Spektren lassen sich mit denen der Lithiumsalz-basierten DESs vergleichen.

Bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen erreicht der Realteil der komplexen Permittivität $\varepsilon'(\nu)$ "kolossale" Werte [59], die im vorliegenden Fall bei über 10⁵ liegen und auf die Bildung von Raumladungszonen in der Nähe der Probenoberfläche zurückgeführt werden können. Der so entstehende EP-Beitrag zu $\varepsilon'(\nu)$ nimmt mit zunehmender Frequenz stufenförmig ab, was ein typisches Merkmal einer MW-Relaxation ist (siehe Kapitel 2.2). Diese stellt das dominierende Feature in den ε' -Spektren der beiden untersuchten Systeme dar. Ebenfalls in beiden Systemen kann bei den jeweils höchsten Temperaturen und Frequenzen unterhalb der ersten kolossalen Relaxationsstufe ein weiterer stufenförmiger Beitrag in $\varepsilon'(\nu)$ beobachtet werden. Ein solches Verhalten ist häufig in den Spektren von Ionenleitern zu beobachten, wenn ausreichend niedrige Frequenzen und hohe Temperaturen erfasst werden [67]. Wie die erste kolossale Relaxationsstufe, kann auch die zweite auf nichtintrinsische Elektrodenpolarisationseffekte zurückgeführt werden und auf einen zweiten, langsameren Ionentransportmechanismus innerhalb der Raumladungszonen hinweisen [67, 73]. Des Weiteren resultiert jede MW-Relaxation in einem Peak oder einer Schulter in $\varepsilon''(\nu)$ (b), welche bei denselben Frequenzen auftreten wie die Wendepunkte der ε' -Stufen. Aufgrund von Gleichung (2.32) führt dieser Effekt bei entsprechenden Frequenzen und Temperaturen zu einer insgesamt doppelstufigen Abnahme von $\sigma'(\nu)$, wie in Abbildungen 5.12 (c) und 5.13 (c) zu erkennen ist.



Abbildung 5.12.: Dielektrische Spektren von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von mit 1 mol% LiCl angereichertem Glycelin zwischen 107 K und 317 K [238]. Der Einsatz stellt eine vergrößerte Ansicht der intrinsischen Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ dar. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits gemäß der Ersatzschaltbildanalyse, die im Text näher beschrieben ist. Die Fitkurven von $\sigma'(\nu)$ (c) wurden mittels Formel (2.32) ermittelt. Die gestrichelten Linien in (b) und dem Einsatz, heben den intrinsischen Beitrag am Beispiel der 197 K-Kurven hervor.



Abbildung 5.13.: Frequenzabhängige Darstellung von ε' (a) mit einer vergrößerten Aufnahme der intrinsischen Beiträge, ε'' (b) und σ' (c) von mit 5 mol% LiCl angereichertem Glycelin zwischen 102 K und 327 K. Die durchgezogenen Linien sind Fits, die äquivalent zu Abbildung 5.12 erzeugt wurden.

Bei Frequenzen jenseits des MW-dominierten Bereichs tritt eine weitere stufenförmige Abnahme von $\varepsilon'(\nu)$ (a) auf, die im Einschub in Abbildungen 5.12 und 5.13 in vergrößerter Ansicht zu sehen ist und in Analogie zu den Lithuiumsalz-basierten DESs (siehe Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4) auf den intrinsischen dipolaren α -Relaxationsprozess zurückzuführen ist. Mit sinkender Temperatur verschieben sich die Relaxationsstufen stark zu niedrigeren Frequenzen, was auf die für dipolare Glasbildner typische kontinuierliche Verlangsamung der Molekulardynamiken hinweist, auf die schließlich auch die Glasübergangs-Anomalie in den DSC-Ergebnissen hindeutet (siehe Abbildung 5.11). Ein ähnliches intrinsisches dipolares Relaxationsfeature wurde zuvor auch für reines Glycelin berichtet [42]. Dabei wurde die Rotationsbewegung der Glycerol-Moleküle als mögliche Ursache identifiziert, da die entsprechenden Relaxationszeiten bei hohen Temperaturen eine ähnliche Größenordnung wie bei reinem Glycerol aufweisen. Jüngste Kernspinresonanz-Experimente (NMR) [481] belegen, dass die Reorientierung der Glycerol-Moleküle eine entscheidende Rolle bei der dielektrisch erfassten Relaxation von Glycelin spielt. Die Untersuchung ergab, dass die Reorientierungen der Cholin-Ionen eine ähnliche, jedoch etwas schnellere Rotationsrate (um etwa 30% bei RT) aufweisen. In einem kürzlich veröffentlichten Artikel wird jedoch die gegensätzliche These, dass ein Ch⁺-Rotationsprozess existient, der langsamer ist als die Glycerol-Relaxation, aufgestellt [483]. Diese Behauptung wird durch die Auswertung der frequenzabhängigen Ableitung von ε' gestützt [470, 484]. Die dielektrischen Daten der vorliegenden Systeme (Abbildungen 5.12 und 5.13) zeigen jedoch keine Anzeichen für zwei überlappende Relaxationsprozesse. Auch die Ableitung von $\varepsilon'(\nu)$ beider Systeme, die für ausgewählte Temperaturen in Abbildung 5.14 dargestellt sind, zeigen nur einen einzelnen Peak bei den Frequenzen der α -Relaxationsstufe in $\varepsilon'(\nu)$, während die Effekte der EP erneut den Niederfrequenzbereich durch einen rapiden Anstieg in $-\partial \varepsilon' / \partial (\log_{10} \nu)$ dominieren. Die Detektion eines einzigen primären Relaxationsprozesses in Mischungen, die zwei Arten dipolarer Moleküle enthalten, ist in der DS ein verbreitetes Phänomen, wie die Untersuchungen der Lithiumsalz-basierten DESs im Vorkapitel sowie anderer polydipolarer Gemische [466, 467] bestätigen.



Abbildung 5.14.: Frequenzabhängige Ableitung der ε' -Spektren von Glycelin mit 1 (a) bzw. 5 mol% LiCl (b) bei jeweils fünf ausgewählten Temperaturen.

Bei der Betrachtung der dielektrischen Verlustspektren in Abbildungen 5.12 (b) und 5.13 (b) fällt, wie in den bereits untersuchten, auf Lithiumsalz-basierten DESs (Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4) auf, dass die zur intrinsischen Relaxationsstufe in $\varepsilon'(\nu)$ korrespondierenden Peaks durch einen starken Gleichstromleitfähigkeitbeitrag überlagert werden. Dieser führt bei niedrigen Frequenzen zu einer $1/\nu$ -Divergenz von $\varepsilon''(\nu)$, die an den Hochfrequenzflanken der intrinsischen Relaxationspeaks in eine flacheren Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlustes übergeht. Zur Verdeutlichung der intrinsischen Beiträge in $\varepsilon''(\nu)$ ist dieser für 197 K [Abbildung 5.12 (b)] bzw. 201 K [Abbildung 5.13 (b)] durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben. Mit abnehmender Temperatur frieren die Rotationsfreiheitsgrade der Dipole zunehmend ein, sodass die Spektralbeiträge der α -Relaxation schließlich aus dem beobachteten Frequenzfenster herausgeschoben werden und einen Frequenzbereich mit einer sehr schwachen spektralen Abhängigkeit offenbaren. Dieser legt die Präsenz einer breiten sekundären Relaxation nahe, deren detaillierte Erörterung jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreiten würde.

Die in den Leitfähigkeitsspektren in Abbildungen 5.12 (c) und 5.13 (c) dargestellte, frequenzunabhängige Plateau-Region kennzeichnet die ionische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} . Ihre signifikante Abnahme bei sinkender Temperatur in einem weiten Temperaturbereich belegt den im Wesentlichen thermisch aktivierten ionischen Ladungstransport und ist sogar noch stärker als für die kanonische thermische Aktivierung erwartet, wie im nachfolgenden Abschnitt erörtert wird. Bei Frequenzen jenseits des Gleichstromplateaus erfolgt ein Anstieg von $\sigma'(\nu)$. Dieser lässt sich, da ε'' und σ' über Gleichung (2.32) eng miteinander verbunden sind, auf die Beiträge der Dipolrelaxation zurückführen. In der Literatur existiert eine Vielzahl an Hüpfleitungs-Modellen, die einen solchen $\sigma'(\nu)$ -Anstieg in Ionenleitern mithilfe eines ac-Beitrags beschreiben (vgl. Kapitel 2.1.4). Wie jedoch bereits in Kapitel 5.1.1 für die Spektren der Lithiumsalz-basierten DESs ausführlich diskutiert, behandeln solche Modelle lediglich Translationsbewegungen von Ionen und sind nicht dafür ausgelegt, Rotationssdynamiken, die aufgrund der dipolaren Glycerol-Moleküle und Cholin-Kationen in den vorliegenden DES-Systemen vorhanden sein müssen, zu berücksichtigen. Wie auch im Fall der Lithiumsalz-DESs, können die vorliegenden experimentellen Daten auch ohne Annahme eines $\sigma_{\rm ac}$ -Beitrags adäquat beschrieben werden, so dass auch in den mit LiCl angereicherten Glycelin-Systemen auf die zusätzliche Anwendung von Hopping-Modellen, wie z.B. dem RBM, verzichtet werden kann. Im Fall eines signifikanten Wechselstromleitfähigkeitbeitrags in den untersuchten Gemischen wird dieser vollständig von den Beiträgen der hohen Gleichstromleitfähigkeit (bei niedrigen ν) sowie den Beiträgen der Dipolreorientierungen (bei hohen ν) überlagert, so dass seine Ergänzung in der Auswertung im Widerspruch zu Ockhams Rasiermesser stehen würde.

Um die intrinsischen Relaxationsparameter zuverlässig zu bestimmen, werden die dielektrischen Spektren der mit LiCl angereicherten Glycelin-Systeme unter Einbezug der nicht-intrinsischen Elektrodeneffekte mittels Erstatzschaltbildanalyse (siehe Kapitel 2.1.5) ausgewertet. Dabei wird die schwach leitende Raumladungszone durch einen DRC-Schaltkreis modelliert, der bei hohen Temperaturen ab 257 K (1 mol%) bzw. 273 K (5 mol%), um einen zweiten in Serie geschaltenen DRC-Schaltkreis ergänzt wird. Dadurch kann der vermutete sekundäre, langsamere Ionentransportmechanismus bei niedrigen Frequenzen [67, 73] adäquat beschrieben werden. Der Beitrag der Gleichstromleitfähigkeit zum dielektrischen Verlust wird durch $\varepsilon_{dc}'' = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0 \omega)$ berücksichtigt. Für die Beschreibung der α - und sekundären Relaxationen werden jeweils eine CC-Funktion (2.15) verwendet. Während die α -Relaxation in vielen, jedoch nicht allen, glasbildenden Flüssigkeiten asymmetrische Peaks aufweist, konnte für reines Glycelin eine gute Beschreibung mit der CC-Gleichung erzielt werden [42, 412]. Die durch die CC-Funktion beschriebenen Verlust-Peaks weisen eine gegenüber der Debye-Theorie symmetrische Verbreiterung auf, die in der Regel auf eine Verteilung der Relaxationszeiten aufgrund von Heterogenität zurückzuführen ist [88, 89] (siehe Kapitel 2.1.3). Im Temperaturbereich zwischen etwa 180 und 230 K, in dem der Breitenparameter α mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden kann, nimmt die Peakbreite beim Erwärmen von etwa $\alpha = 0.5$ auf 0.35 für die Probe mit 1 mol% LiCl und von etwa $\alpha = 0.6$ auf 0.4 für 5 mol% LiCl ab. Eine ähnliche Verschmälerung der α -Relaxation mit steigender Temperatur findet sich häufig in glasbildenden Flüssigkeiten [47]. Die stärkere Verbreiterung, die für das 5 mol%-ige System festgestellt werden konnte, ist auch in der Gegenüberstellungen der frequenzabhängigen Ableitungen von $\varepsilon'(\nu)$ der beiden Systeme in Abbildung 5.14 zu erkennen und lässt auf eine stärkere Heterogenität aufgrund des höheren Anteils an beigemischtem Salz schließen. Da beispielsweise bei hohen Temperaturen die sekundäre Relaxation aus dem Frequenzfenster herausgeschoben wird oder bei niedrigen Temperaturen Elektrodeneffekte keine Rolle spielen und um eine unangemessen große Anzahl an Fit-Parametern zu vermeiden, wird für jede Temperatur nur ein Teil der verschiedenen Beiträge in die Fit-Funktion miteinbezogen. Die so entstandenen Fits sind als durchgezogene Linien in Abbildungen 5.12 und 5.13 zu erkennen und liefern eine nahezu perfekte Beschreibung der experimentellen Daten.

5.2.2. Gleichstromleitfähigkeit und α -Relaxation

Abbildung 5.15 (a) zeigt die Arrhenius-Darstellung der temperaturabhängigen Gleichstromleitfähigkeiten, die anhand der Fits der dielektrischen Spektren beider untersuchter Gemische (halbgefüllte Symbole) bestimmt wurden. Die für RT ermittelten Werte fallen vergleichsweise hoch aus und liegen in einer technisch relevanten Größenordnung von $10^{-3} \Omega^{-1}$ cm⁻¹. Die nichtlineare Temperaturabhängigkeit in dieser Darstellung deutet auf eine signifikante Abweichung von einem rein thermisch aktivierten Ladungstransport auf, der für konventionelle Ionenleiter erwartet wird. Dieses Verhalten ist für ionenleitende glasbildende Flüssigkeiten typisch [472] und weist auf eine Kopplung der Ionenbeweglichkeit an das Nicht-Arrhenius-Verhalten hin, das für die strukturelle Dynamik von Glasbildnern charakteristisch ist [47, 84, 243]. Im Einklang mit den Ergebnissen für andere DESs [34, 42, 43, 199], kann die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit für die LiCl-angereicherten Systeme durch eine Modifikation des empirischen VFT-Gesetzes (2.46) beschrieben werden. Die Fits sind in Abbildung 5.15 mit durchgezogenen Linien gekennzeichnet und die entsprechenden Fitparameter können Tabelle 5.2 entnommen werden.

Wie in Abbildung 5.15 (a) zu erkennen ist, liegt die Gleichstromleitfähigkeit von Glycelin mit 5 mol% LiCl im gesamten beobachteten Temperaturbereich unter der Leitfähigkeit der 1 mol%-Probe, wobei der Unterschied bei niedrigen Temperaturen bis zu einem Faktor von ~ 4 ansteigt. Das ist zunächst unerwartet, da die Ladungsträgerdichte in der 5 mol%-Probe höher sein sollte und man davon ausgehen dürfte, dass die hinzugefügten kleinen Lithium-Kationen einen wesentlichen Beitrag zur Gesamtleitfähigkeit leisten. Andererseits ist auch bekannt, dass eine Zugabe von Lithiumionen die Ionenleitfähigkeit von Flüssigkeiten in einigen Fällen reduzieren kann, wie zuvor für ILs [473] und auch für DESs gezeigt wurde [38, 397]. Dieser Trend wird bestätigt, wenn man $\sigma_{dc}(T)$ von reinem Glycelin aus Referenz [43] [leere Kreise in Abbildung 5.15 (a)] mit den mit LiCl angereicherten Systemen vergleicht. Ein plausibler Grund für die Abnahme von σ_{dc} mit zunehmendem LiCl-Gehalt ist die geringe Größe von Li⁺, die für ein großes Verhältnis zwischen Ladung und Ionenradius sorgt. Dieses Verhältnis wird auch als Ionenpotenzial bezeichnet und führt bei hohen Werten zu ausgeprägteren Wechselwirkungen, wodurch das



Abbildung 5.15.: Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit (a) und der mittleren α -Relaxationszeit (b) für Glycelin mit zwei LiCl-Konzentrationen (halbgefüllte Symbole) [238] sowie reines Glycelin (leere Kreise) aus Referenz [43]. Zum Vergleich sind die Daten für das DESs LiOTf/gly enthalten (gefüllte Kreise). Zusätzlich ist in (b) $\tau(T)$ für reines Glycerol (Pluszeichen) aus Referenz [419] dargestellt. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits mit der VFT-Gleichung (2.46). Die vertikale gestrichelte Linie in (a) kennzeichnet die RT und die horizontale gestrichelte Linie in (b) markiert $\langle \tau \rangle (T_g^{\text{DSC}}) = 100 \, \text{s.}$

Glycelin	$T_{\rm VF}^{\sigma}$ (K)	D_{σ}	$\sigma_0 \left(\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}\right)$	$T_{\rm VF}^{\tau}$ (K)	D_{τ}	$ au_0$ (s)
$+ 1 \operatorname{mol}\%$ LiCl	112	22.0	462	121	17.8	1.9×10^{-15}
+ 5 mol% LiCl	116	20.4	230	123	18.6	1.3×10^{-15}

Tabelle 5.2.: VFT-Parameter, die aus den in Abbildung 5.15 gezeigten VFT-Fits von $\sigma_{dc}(T)$ und $\langle \tau \rangle(T)$ für mit 1 bzw. 5 mol% LiCl angereichertes Glycelin erhalten wurden [238].

Netzwerk gefestigt und die Beweglichkeit anderer Ionen verringert wird. Im vorliegenden Fall kann deshalb eine verstärkte interionische Wechselwirkung sowie eine starke Bindung zwischen den Lithium-Kationen und den HBD-Molekülen vermutet werden, was zu einer im Vergleich zu reinem Glycelin erhöhten Viskosität führt. Letzteres resultiert in einer Verminderung der Leitfähigkeit, wenn das stark vereinfachte SE-Szenario von Kugeln, die sich translatorisch in einem viskosen Medium bewegen und mit zunehmender Viskosität sukzessiv in ihrer Bewegung behindert werden (vgl. Kapitel 2.1.4), herangezogen wird. Ein entsprechender Effekt konnte bereits experimentell bei der Beimischung von LiCl zu Relin nachgewiesen werden [394].

Als Beispiel für ein DES, das aus Glycerol und einem Lithiumsalz hergestellt wird, werden in Abbildung 5.15 auch die Gleichstromleitfähigkeit und Relaxationszeiten von LiOTf/gly aus Referenz [199] präsentiert. Der im Vergleich zu den vorliegenden Proben wesentlich höhere Lithiumgehalt führt zu einer deutlich geringeren Leitfähigkeit, was erneut auf das durch die Präsenz der Lithiumionen verstärkte Netzwerk zurückgeführt werden kann. In Bezug auf eine potenzielle Elektrolytanwendung unterstreicht der Vergleich den Vorteil eines geringen Lithium-Zusatzes zu DESs, die, wie Glycelin, kein Lithium-Salz als Hauptkomponente enthalten.

Abbildung 5.15 (b) zeigt ein Arrhenius-Diagramm der mittleren dipolaren α -Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$, wie sie sich aus den Fits der Permittivitätsspektren der beiden untersuchten Proben ergeben (halbgefüllte Symbole). Die Pluszeichen zeigen die entsprechenden Daten für reines Glycelin [43]. Auch hier wird ein deutliches Nicht-Arrhenius-Verhalten festgestellt, das für glasbildende Flüssigkeiten charakte-

ristisch ist (vgl. Kapitel 2.2.2). Dabei resultiert eine Zugabe von Lithiumionen in einer im Vergleich zu reinem Glycelin signifikanten Zunahme der Relaxationszeit, d.h. einer Verlangsamung der Dipolreorientierungsbewegungen. Da die Temperaturverläufe von $\sigma_{\rm dc}(T)$ und $\langle \tau \rangle(T)$ in Abbildung 5.15 annähernd spiegelsymmetrisch verlaufen, lässt sich eine gewisse Kopplung zwischen den beiden Größen vermuten. Wie bereits erörtert, resultiert das hohe Ionenpotenzial der Lithiumionen in den vorliegenden Proben in einer Stärkung des Netzwerks, was wiederum zu einer Erhöhung der Viskosität bei der Zugabe von LiCl führt. Genauso wie die SE- (2.24) und NE- (2.25) Gleichungen eine direkte Verbindung zwischen Gleichstromleitfähigkeit und Viskosität über die Waldenregel (2.27) vorhersagen, sollte nach der DSE-Gleichung (2.29) auch die α -Relaxationszeit in direktem Zusammenhang mit der Viskosität stehen. Die erhöhte Viskosität aufgrund der Zugabe von LiCl erklärt die erhöhte Relaxationszeit für den höheren Lithiumsalzgehalt, wie in Abbildung 5.15(b) zu sehen ist. Es wird jedoch darauf hingewiesen, dass Abweichungen von den SE-, NE- und DSE-Gleichungen in glasbildenden Systemen, vor allem nahe dem Glassübergang [233], relativ häufig auftreten [162, 300–302], was zu spezifischen Entkopplungseffekten führt (vgl. Kapitel 2.2.3), die für die vorliegenden DESs im nächsten Kapitel näher untersucht werden.

Der starke Einfluss der Lithiumzugabe auf die Dipoldynamik wird noch deutlicher, wenn reines Glycerol [419] mit LiOTf/gly [199] [gefüllte Kreise in Abbildung 5.15 (b)] verglichen wird, da der Lithiumgehalt dieses DESs mit 25 mol% deutlich oberhalb der vorliegenden Proben liegt und die Dipol-Reorientierungen in LiOTf/gly deutlich langsamer sind als die in reinem Glycerol. Demgegenüber sind die Rotationsdynamiken der gegenwärtig untersuchten DESs trotz ihres Lithiumgehalts schneller. Diese Beobachtung lässt sich auf die im Vergleich zu Glycerol allgemein kürzeren Relaxationszeiten von Glycelin zurückführen, welche durch die begrenzte Menge an zugesetzten Lithiumionen nur geringfügig erhöht werden. In Referenz [42] wurde die schnellere Dynamik in Glycelin auf die teilweise Unterbrechung des Wasserstoffnetzwerks durch die Beimischung der relativ großen Cholin- und Chloridionen zurückgeführt. Ihr Ionenpotenzial ist niedriger als das von Lithium, weshalb es plausibel ist, dass das Netzwerk durch ihre Zugabe nicht gestärkt wird. Die VFT-Fits von $\langle \tau \rangle(T)$ sind in Abbildung 5.15 als durchgezogenen Linien dargestellt und ihre Fitparameter in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die ermittelten Werte für die Stärkeparameter D und die Vogel-Fulcher-Temperaturen $T_{\rm VF}$ offenbaren ähnliche, jedoch nicht identische Werte wie die VFT-Fitparameter von $\sigma_{\rm dc}(T)$. Diese Abweichungen scheinen auf eine geringfügige, aber signifikante Entkopplung der Ionen- und Rotationsdynamiken hinzudeuten, auf die im Folgenden noch näher eingegangen wird. Um die Abweichungen von $\langle \tau \rangle(T)$ vom Arrhenius-Verhalten zu quantifizieren, wird in der Glasforschung für gewöhnlich der Fragilitätsparameter m verwendet [265] (siehe Kapitel 2.2.2). Dieser kann in ionenleitendenden Glasbildnern selbst bei RT einen erheblichen Einfluss auf ihre Gleichstromleitfähigkeit haben [235]. Unter Verwendung von Gleichung (2.47) lässt sich die Fragilität aus D_{τ} mit m = 49 für die 1 mol%- und mit 48 für die 5 mol%-Probe berechnen. Somit weichen die Fragilitätswerte der mit LiCl angereicherten Systeme kaum von dem von reinem Glycelin (m = 47 [42]) ab, so dass ihre $\sigma_{\rm dc}$ -Unterschiede in diesem Fall nicht auf ihre Fragilität zurückgeführt werden können.

Schließlich lassen sich die Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}$ der untersuchten Proben über $\langle \tau \rangle(T_{\rm g}) = 100\,{\rm s}$ abschätzen [243] und mit $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ aus den DSC-Messungen vergleichen. Aus einer Extrapolation der VFT-Fitkurven in Abbildung 5.15 (b) ergeben sich Glasübergangstemperaturen von $T_{\rm g}=177\,{\rm K}$ bzw. 181 ${\rm K}$ für die Proben mit 1 bzw. 5 mol% LiCl, die in angemessener Übereinstimmung mit den $T_{\rm g}$ -Werten aus den DSC-Messungen, $T_{\rm g}^{\rm DSC}\approx 176\,{\rm K}$ (1 mol% LiCl) und 178 K (5 mol% LiCl), stehen, wenn man den ausgeschmierten Charakter des Glasübergangs in den DSC-Daten berücksichtigt (siehe Abbildung 5.11). Da die Viskosität bei Annäherung an den Glasübergang ansteigt, führt der Anstieg von $T_{\rm g}$ mit der Zugabe von LiCl beim Abkühlen der 5 mol%-Probe zu einem stärkeren Viskositätszuwachs, als in der weniger angereicherten 1 mol%-Probe. So kann die langsamere Relaxationsdynamik und geringere Gleichstromleitfähigkeit der 5 mol%-Probe bei niedrigen Temperaturen unter Berücksichtigung des Models von Partikeln, die sich gemäß den SE- (2.24), NE- (2.25) und DSE-Gleichungen (2.29) in einem viskosen Medium bewegen, verstanden werden. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der These aus Referenz [42], dass die Glasübergangstemperatur die Gleichstromleitfähigkeit von DESs erheblich beeinflussen und sogar für ihren Wert bei RT relevant sein kann.

5.2.3. Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken

Abbildung 5.16 dient der visuellen Prüfung der Kopplung zwischen dem Gleichstrom-Ionenladungstransport und der dipolaren Rotation in den untersuchten Proben. Dabei sind für jedes untersuchte System die mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ und der Gleichstromwiderstand $\rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}$ innerhalb derselben Arrhenius-Darstellung präsentiert. Die Wertebereiche der linken und rechten Ordinate sind für $\langle \tau \rangle$ bzw. ρ_{dc} so angepasst, dass sie jeweils die gleiche Anzahl an Dekaden abdecken. Des Weiteren sind ihre Startwerte so gewählt, dass die Datenpunkte der beiden Größen bei der höchsten Temperatur aufeinander liegen, da Entkopplungseffekte bei hohen Temperaturen meist am schwächsten ausgeprägt sind. Obwohl die generellen Temperaturabhängigkeiten der beiden Größen in Abbildung 5.15 eine gewisse Ahnlichkeit aufweisen, offenbaren sich bei einem direkten Vergleich in Abbildung 5.16 Abweichungen, die bei sinkender Temperatur bis zu einem Faktor 5 anwachsen, was auf eine erhebliche Entkopplung bei tiefen Temperaturen schießen lässt. Dieser Befund steht im Gegensatz zu den Beobachtungen in reinem Glycelin, wo eine nahezu perfekte Kopplung der translatorischen Ionen- und der dipolaren Reorientierungsdynamik gemäß der DSE-Beziehung (2.31), d.h. $\langle \tau \rangle \sim \rho_{\rm dc}$, festgestellt wurde [42, 43]. Demgegenüber weist Relin eine qualitativ ähnliche Entkopplung von $\langle \tau \rangle$ und ρ_{dc} auf, wie sie auch in Abbildung 5.16 dargestellt ist [43]. Darüber hinaus konnte in diesen beiden DESs sowie in Ethalin eine nahezu perfekte Kopplung der Rotationsdynamik an die Viskosität gemäß der DSE-Gleichung (2.29) ermittelt werden. Unter der Voraussetzung, dass diese Kopplung auch für die vorliegenden Glycelin-Proben mit lediglich geringen Zusätzen von Lithiumsalz besteht, kann davon ausgegangen werden, dass die in Abbildung 5.16 dargestellten $\langle \tau \rangle(T)$ -Daten die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Viskosität $\eta(T)$ aufweisen. Die bei niedrigen Temperaturen ermittelten Abweichungen der $\langle \tau \rangle(T)$ - und $\rho_{\rm dc}(T)$ -Kurven in Abbildung 5.16 deuten dann darauf hin, dass zumindest ein Teil der ionischen Ladungsträger in diesen DESs eine höhere Mobilität aufweist als im einfachen Bild von sich translatorisch bewegenden Kugeln in einem viskosen Medium erwartet, was einer völligen Kopplung von $\rho_{\rm dc} \sim \eta \sim \langle \tau \rangle$ entspräche. Da solche Abweichungen in reinem Glycelin nicht beobachtet werden, lässt sich die höhere Ionenbeweglichkeit auf die kleinen Lithiumionen zurückführen,



Abbildung 5.16.: Arrhenius-Darstellung der mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ (Kreuze, linke Ordinate) und der Gleichstromwiderstände ρ_{dc} (Kreise, rechte Ordinate) für Glycelin mit 1 (a) und 5 mol% (b) LiCl [238]. Die linke und rechte Ordinate in jedem Rahmen decken die gleiche Anzahl an Dekaden ab, und ihre Startwerte sind so angepasst, dass die Datenpunkte der beiden Größen bei der höchsten untersuchten Temperatur übereinander liegen. Die Linien zeigen die VFT-Fits aus Abbildung 5.15, wobei $\rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}$ für den spezifischen Gleichstromwiderstand verwendet wurde.

die innerhalb des rigiden strukturellen Netzwerks, das bei tiefen Temperaturen von den beiden anderen Bestandteilen des DESs gebildet wird, schnellere Diffusionswege finden als erwartet. In einer aktuellen NMR-Studie [306] konnte festgestellt werden, dass der Ladungstransport in reinem Glycelin im gesamten untersuchten Temperaturbereich weniger von den kleineren Chlorid-Anionen als vielmehr von den Cholin-Kationen dominiert wird. Es erscheint plausibel, dass die Temperaturabhängigkeit der translatorischen Bewegung des sperrigen Cholin-Kations an



Abbildung 5.17.: Doppelt-logarithmische Auftragung der Gleichstromwiderstände von Glycelin mit 1 und 5 mol% LiCl gegen die entsprechenden α -Relaxationszeiten [237]. Zum Vergleich sind Daten für reines Glycelin [42] sowie das DES LiOTf/gly [199] enthalten. Die Linien sind lineare Fits mit einer Steigung ξ gemäß der fraktionellen DSE-Beziehung $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle^{\xi}$. Für reines Glycelin ergibt sich ein vernünftiger Fit mit $\xi = 1$ [42], während sich $\xi < 1$ für die anderen Systeme ergibt (1 mol% LiCl: $\xi = 0.91$, 5 mol% LiCl: $\xi = 0.89$, LiOTf/gly: $\xi = 0.88$ [237]).

die Viskosität und damit an $\langle \tau \rangle$ gekoppelt ist, was das Fehlen von Entkopplungseffekten in reinem Glycelin erklärt. Um die hier vorgestellte Erklärung der beobachteten Entkopplungseffekte für mit LiCl zugesetzten Glycelin zu bestätigen, wären weitere NMR-Messungen wünschenswert.

Schließlich zeigt Abbildung 5.17 eine doppelt-logarithmische Darstellung des Gleichstromwiderstands im Vergleich zur α -Relaxationszeit, gemessen bei verschiedenen Temperaturen für die beiden untersuchten DESs. Zum Vergleich sind auch Daten

für reines Glycelin [42] und für das LiOTf/gly-System [199] enthalten. Die Linien in Abbildung 5.17 sind lineare Fits mit Steigung ξ , die dem Potenzgesetz $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle^{\xi}$ entsprechen, wenn man die doppelt logarithmischen Achsen in Betracht zieht. Die Daten für reines Glycelin können im Einklang mit der DSE-Beziehung (2.31) mit $\xi = 1$ [42] gefittet werden. Im Gegensatz dazu zeigen die vorliegenden Glycelinproben mit LiCl-Anteil ein fraktionelles DSE-Verhalten mit $\xi = 0.91$ für die 1 mol%-Probe und $\xi = 0.89$ für die 5 mol%-Probe, was bereits für einige wenige andere DESs [43], wie das System LiOTf/gly ($\xi = 0.88$) [199], ebenso festgestellt werden konnte. Dadurch lässt sich die bereits in Abbildung 5.16 erkennbare Entkopplung der ionischen Translations- und der dipolaren Rotationsdynamiken bestätigen und quantifizieren.

Abbildung 5.17 demonstriert, dass bei niedrigen Temperaturen und gegebenen Relaxationszeiten die Zugabe von LiCl zu Glycelin zu einer Erhöhung der Gleichstromleitfähigkeit, d.h. zu einem geringeren Gleichstromwiderstand, führt. Unter Berücksichtigung der zuvor diskutierten wahrscheinlichen direkten Kopplung der Rotationsdynamik und der Viskosität [43] lässt sich der Anstieg in σ_{dc} somit als weiterer Hinweis auf die erhöhte Niedertemperaturmobilität der kleinen Lithiumionen deuten, welche auf die Entkopplung der translatorischen Ionendynamik von der Viskosität zurückzuführen ist. Bei gegebenen Temperaturen weisen die mit LiCl angereicherten Proben jedoch aufgrund ihrer höheren Glasübergangstemperaturen und damit erhöhten Viskositäten nach wie vor eine geringere Leitfähigkeit als reines Glycelin auf [siehe Abbildung 5.15 (a)]. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Gleichstromleitfähigkeit dieser Systeme ohne die zuvor beschriebene Entkopplung bei niedrigen Temperaturen sogar noch niedriger ausfallen dürfte.

5.3. ZnCl₂-basierte Mischsysteme

In den vergangenen Jahren hat das Interesse an Batterien mit Zinkionen als Ladungsträger signifikant zugenommen, was auf eine Reihe von Vorteilen, die sie im Vergleich zu Lithium-Ionen-Batterien aufweisen, zurückzuführen ist. Dazu gehören ihre Umweltfreundlichkeit, hohe Sicherheit und relativ hohe Energiedichte sowie die reichliche Verfügbarkeit von Zink-Reserven [386, 485]. In der Literatur werden zinkbasierte DESs als ideale Elektrolyte für die Verwendung in solchen Batterien vorgeschlagen [32, 352, 387–390]. Ein vielversprechendes Beispiel ist die Mischung aus EG und ZnCl₂ [387, 388, 486], die auch als Elektrolyt in Superkondensatoren in Betracht gezogen wird [487]. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der ersten umfassenden dielektrischen Untersuchung von zwei ZnCl₂/EG-Mischungen mit unterschiedlichen Molverhältnissen (1:4 und 1:2) präsentiert. Die 1:2-Zusammensetzung $(ZnCl_2/EG 1:2)$ kann mit dielektrischen Ergebnissen für Ethalin (ChCl/EG 1:2) aus Referenz [43] verglichen werden. Beide Mischungen weisen dasselbe HBD und Anion, jedoch äußerst unterschiedliche Kationen im Bezug auf ihre Größe und Symmetrie auf. Die 1:4-Mischung ($ZnCl_2/EG$ 1:4) entspricht der eutektischen Zusammensetzung des ZnCl₂-basierten Systems [354] und weist, im Vergleich zu drei anderen in Referenz [388] untersuchten Mischungsverhältnissen, einschließlich ZnCl₂/EG 1:2, die höchste Ionenleitfähigkeit auf. Auch in der Pionierarbeit von Abbott et al. [354] weist die 1:4-Komposition die höchste Leitfähigkeit unter den vier untersuchten ZnCl₂/HBD-Systemen auf. Hier bietet sich ein Vergleich mit den dielektrischen Ergebnissen von LiOTf/EG (1:4) [199] aus Kapitel 5.1 an. Die folgenden Ergebnisse zu den glasbildenden Eigenschaften sowie der Rotationsdynamik der dipolaren Komponenten der untersuchten ZnCl₂/EG-Mischungen sind in Referenz [237] veröffentlicht.

Die beiden ZnCl₂/EG-Zusammensetzungen wurden synthetisiert, indem ihre Komponenten in einem entsprechenden Mischungsverhältnis in einer Glovebox mit Stickstoffatmosphäre bei 80 °C über mehrere Stunden miteinander vermengt wurden, bis eine homogene, transparente Flüssigkeit ohne kristalline Rückstände erhalten wurde. Im Vorfeld einer dielektrischen Untersuchung wurde bei der 1:4-Mischung eine coulometrische Karl-Fischer-Titration durchgeführt, die einen geringen Wassergehalt von 0.17 Gew.% ergab. Da die 1:2-Probe auf dieselbe Weise synthetisiert und gelagert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass ihr Wasseranteil ähnlich gering ausfällt. Infolgedessen kann die Wirkung des Wassergehalts auf die intrinsischen Eigenschaften der Gemische im Folgenden vernachlässigt werden.

Die DSC-Heizkurven der beiden ZnCl₂/EG-Gemische zeigen, dass der Wärmestrom $\Phi_{\rm m}$ einen einzelnen endothermen Überschwinger aufweist (siehe Abbildung 5.18). Dieser ist charakteristisch für den Übergang von der amorphen in die flüssige Phase. Mithilfe der Peak-Onset-Methode lässt sich so bei einer Heizrate von 10 K/min die Glasübergangstemperatur mit $T_{\rm g} = 205$ K für die 1:2-Komposition und mit 192 K für die 1:4-Komposition bestimmen. Die im Vergleich zur eutektischen Zusammensetzung höhere Glasübergangstemperatur der 1:2-Mischung lässt auf langsamere Dynamiken in Letzterer schließen. Ein solcher Befund wurde in der Literatur auch bei RT nachgewiesen [388] und äußert sich durch eine höhere Viskosität und niedrigere Gleichstromleitfähigkeit der 1:2-Probe im Vergleich zur 1:4-Komposition.



Abbildung 5.18.: DSC-Heizkurven für zwei $\text{ZnCl}_2/\text{EG-Gemische unterschiedlicher Kom$ position, 1:2 (a) und 1:4 (b), gemessen bei einer Heizrate von 10 K/min. $Die Glasübergangstemperaturen <math>T_g$ wurden anhand der Peak-Onset-Methode bestimmt [237].

5.3.1. Dielektrische Spektren

Wie bereits im Kapitel 5.1.1 ausführlich diskutiert, stellt die frequenzabhängige Darstellung des Real- und Imaginärteils der komplexen Permittivität ε die beste Möglichkeit dar, die dielektrischen Daten dipolarer Ionenleiter präsentieren. In Abbildungen 5.19 sowie 5.20 sind daher $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ der beiden untersuchten ZnCl₂/EG-Mischsysteme in einem weiten Temperaturbereich abgebildet, welcher von der flüssigen Hochtemperaturphase bis tief in die unterkühlte flüssige Tieftemperaturphase nahe der jeweiligen Glasübergangstemperatur reicht. Zusätzlich ist jeweils der Realteil der Leitfähigkeit $\sigma'(\nu)$ präsentiert, was eine einfachere Ermittlung des σ_{dc} -Plateaus ermöglicht.

Beide Spektren ähneln denen, die auch bei anderen DESs [42, 43, 199, 238, 439] erfasst wurden, und zeigen die typischen Merkmale von Ionenleitern mit zusätzlicher dipolarer Rotationsdynamik. Bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen erreicht $\varepsilon'(\nu)$ [Abbildung 5.19 (a)] extrem hohe Werte über 10⁸, was auf die EP zurückgeführt werden kann (siehe Kapitel 2.1.2). Dieser Effekt ist auch für die Abnahme von $\sigma'(\nu)$ bei niedrigen Frequenzen verantwortlich, die bei den höchsten Temperaturen auftritt [Abbildungen 5.19 (c) und 5.20 (c)]. Jenseits des von den Elektroden dominierten Bereichs zeigt sich in den ε' -Spektren eine stufenförmige Abnahme mit zunehmender Frequenz, die in einer vergrößerten Ansicht in Abbildung 5.20 (a) sowie im Einschub in Abbildung 5.19 dargestellt sind. Dieser Beitrag deutet auf einen Relaxationsprozess aufgrund von dipolaren Rotationsbewegungen hin (vgl. Kapitel 2.1.2). Beim Abkühlen verschieben sich diese Stufen um mehrere Dekaden zu niedrigeren Frequenzen, was typisch für die Verlangsamung der Molekulardynamik in dipolaren glasbildenden Materialien ist (siehe Kapitel 2.2.2).

Abgesehen von den Stufen in $\varepsilon'(\nu)$ sollten dipolare Relaxationsprozesse auch zu Peaks in den Verlustspektren [Abbildungen 5.19 (b) und 5.20 (b)] führen. Analog zu den bisher untersuchten DES-Systemen (siehe Abbildungen 5.2, 5.3, 5.4, 5.12, 5.13), sind solche Peaks aufgrund des großen Gleichstromleitfähigkeitsbeitrags, $\varepsilon''_{dc} = \sigma_{dc}/(\varepsilon_0 \omega)$, der bei niedrigen Frequenzen zu einem dominanten $1/\nu$ -Anstieg führt, jedoch nicht zu beobachten. Daher sind lediglich die Hochfrequenzflanken



Abbildung 5.19.: Frequenzabhängige Darstellung von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von $\operatorname{ZnCl}_2/\operatorname{EG}$ 1:2 zwischen 218 K und 350 K [237]. Der Einsatz stellt eine vergrößerte Ansicht der intrinsischen Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ dar. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind simultane Fits von $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ gemäß der Ersatzschaltbildanalyse, die im Text ausführlicher beschrieben ist. Die gestrichelten Linien in (b) und dem Einsatz heben den intrinsischen Beitrag am Beispiel der 248 K-Kurven hervor. Die Fitkurven von $\sigma'(\nu)$ (c) wurden mittels Formel (2.32) ermittelt.



Abbildung 5.20.: Dielektrische Spektren einer vergrößerten Aufnahme der intrinsischen Beiträge in ε' (a) sowie von ε'' (b) und σ' (c) von ZnCl₂/EG 1:4 in einem Temperaturbereich zwischen 165 K und 326 K. Die durchgezogenen Linien sind äquivalent zu Abbildung 5.19 erzeugte Fits.

der zu erwartenden Peaks sichtbar, die bei hohen Frequenzen zu einem flacheren Abfall von $\varepsilon''(\nu)$ im Vergleich zum Gleichstrombeitrag führen. Zur besseren Verständlichkeit sind die intrinsischen Beiträge, die durch die im Folgenden besprochenen Fits ermittelt wurden, in $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ der beiden Spektren bei 248 K (Abbildung 5.19) bzw. 221 K (Abbildung 5.20) durch eine gestrichelte Linie hervorgehoben.

Da das dipolare EG 66 % bzw. 80 % der Probenbestandteile in ZnCl₂/EG 1:2 bzw. $ZnCl_2/EG$ 1:4 ausmacht, kann davon ausgegangen werden, dass die Rotation des EG-Moleküls maßgeblich zum detektierten α -Relaxationsprozess beiträgt. Diese Annahme wird dadurch bestärkt, dass die zugehörigen Relaxationsstärken $\Delta \varepsilon$, die sich mit $\Delta \varepsilon \approx 48$ bei 248 K für ZnCl₂/EG 1:2 und mit $\Delta \varepsilon \approx 75$ bei 221 K für $ZnCl_2/EG 1:4$ aus den entsprechenden ε' -Spektren abschätzen lassen, in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die Relaxationsstärke von reinem EG ($\Delta \varepsilon \approx 56$ bei $243 \,\mathrm{K}$ [424]). Allerdings konnte in einer Reihe von $\mathrm{ZnCl}_2/\mathrm{EG}$ -Mischungen auch die Bildung von dipolaren Komplexen aus ionischen und molekularen Bestandteilen, wie beispielsweise $[ZnCl(EG)]^+$ [354, 388] oder $ZnCl_2-4$ EG [488], nachgewiesen werden. Daher ist anzunehmen, dass solche Komplexe auch in den vorliegenden Mischsystemen vorkommen und zu einem individuellen Beitrag zu den dielektrischen Spektren führen könnten. In den erfassten Permittivitätsspektren lassen sich jedoch keine separaten Relaxationsprozesse unterschiedlicher dipolarer Einheiten nachweisen, so dass die Annahme berechtigt ist, dass alle Rotationen eng miteinander gekoppelt sind, wie es in Materialien mit zwei verschiedenen Dipolspezies und einem einzelnen Relaxationsprozess auch häufig beobachtet wird [466, 467]. Allerdings kann nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass sich langsamere Relaxationsprozesse unter den dominierenden Beiträgen der Gleichstromleitfähigkeit (in ε'') oder der EP (in ε') verbergen. Um eventuell verborgene Prozesse aufzudecken, wird daher in Abbildung 5.21 die frequenzabhängige Ableitung von $\varepsilon'(\nu)$ für die beiden untersuchten Mischungsverhältnisse und für einige ausgewählte Temperaturen mit gut erkennbaren Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ dargestellt. Dieser Ansatz folgt der Methode, die in Referenz [484] beschrieben und bereits auf einige DESs angewendet wurde [483, 489]. Zur besseren Übersichtlichkeit ist in Abbildung 5.21 der steile Anstieg der Ableitkurven bei niedrigen Frequenzen, der auf EP-Effekte zurückzuführen ist, nicht dargestellt. Die angenähert zu $\varepsilon''(\nu)$ proportionale Größe $-\partial \varepsilon'/\partial (\log_{10} \nu)$ [489] zeigt, wie für Verlustspektren zu erwarten, einen Peak an derselben Position wie der

Wendepunkt im ε' -Spektrum. Im Gegensatz zur eutektischen Zusammensetzung (b), bei der kein zweiter Relaxationspeak erkennbar ist, zeigt die 1:2-Komposition (a) an der niederfrequenten Flanke des α -Relaxationspeaks eine deutliche Schulter, die auf einen zweiten, langsameren und schwächeren Relaxationsprozess hindeutet. Dieser könnte auf Rotationsbewegungen größerer Molekül-/Ionencluster zurückgeführt werden, deren Bildungswahrscheinlichkeit in der an ZnCl₂ reicheren 1:2-Komposition höher ist als in der eutektischen Zusammensetzung. Um den mikroskopischen Ursprung dieses Spektralmerkmals jedoch eindeutig identifizieren zu können, wären beispielsweise Kernspinresonanzmessungen erforderlich.

Bei den drei niedrigsten Temperaturen in Abbildung 5.19 (a) treten die α -Relaxationsschritte in $\varepsilon'(\nu)$ unterhalb von 1 kHz auf. Bei höheren Frequenzen gehen die entsprechenden Verlustspektren (b) in einen Bereich mit einer geringeren Frequenzabhängigkeit über, was auf einen schwächeren, sekundären Relaxationsprozess hindeutet. Auch in den Tieftemperaturspektren der eutektischen Komposition (Abbildung 5.20) kann bei hohen Frequenzen, ein β -Relaxationsprozess beobachtet werden, der jedoch eine geringfügig andere Temperaturabhängigkeit aufzuweisen scheint. Eine detaillierte Behandlung dieser sekundären Relaxationsprozesse liegt jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die ionische Gleichstromleitfähigkeit der beiden $\operatorname{ZnCl}_2/\operatorname{EG-Gemische}$ kann direkt an den frequenzunabhängigen Plateaus in $\sigma'(\nu)$ abgelesen werden [vgl. Abbildungen 5.19 (c) und 5.20 (c)]. Die so erfasste, über viele Dekaden ausgeprägte Variation von σ_{dc} mit der Temperatur ist auf die im Wesentlichen thermisch aktivierte Natur der ionischen Translationsbewegung zurückzuführen. Des Weiteren lässt sich der bei tiefen Temperaturen und hohen Frequenzen beobachtbare Übergang des Gleichstromplateaus in $\sigma'(\nu)$ in einen Bereich mit ansteigender Leitfähigkeit nicht auf einen Beitrag der Wechselstromleitfähigkeit, wie er in einer Vielzahl von Ionenladungstransportmodellen prognostiziert wird (siehe Kapitel 2.1.4), sondern auf die Beiträge der dipolaren Relaxationen zurückführen. Da die HBDs einen wesentlichen Bestandteil der untersuchten Gemische darstellen, führen ihre Rotationsbewegungen zwangsläufig zu charakteristischen Beiträge nin den Permittivitätsspektren. Hieraus ergibt sich, dass die entsprechenden Beiträge auch im σ' -Spektrum sichtbar



Abbildung 5.21.: Frequenzabhängige Ableitung der ε' -Spektren von ZnCl₂/EG in 1:2 [237] (a) bzw. 1:4 molarem Mischungsverhältnis (b) bei unterschiedlichen, repräsentativen Temperaturen.

werden, da beide Größen über $\sigma' \sim \varepsilon'' \nu$ miteinander verknüpft sind. Für eine ausführlichere Diskussion der Interpretation von dielektrischen DES-Daten sowie Beispiele für alternative Auswertungen und die damit verbundenen Problematiken wird auf Kapitel 5.1.1 und Referenzen [42, 43, 199] verwiesen.

Die Auswertung der dielektrischen Spektren der beiden $ZnCl_2/EG$ -Gemische erfolgt mittels der Ersatzschaltbildanalyse (vgl. Kapitel 2.1.5). Dabei werden die extrinsischen EP-Effekte mittels eines DRC-Schaltkreises modelliert, der in Serie zu den intrinsischen Beiträgen geschalten ist. In beiden Mischungsverhältnissen

wurden der Gleichstromleitfähigkeitsbeitrag durch $\varepsilon_{dc}'' = \sigma_{dc} / (\varepsilon_0 \omega)$ berücksichtigt und die Beiträge der Sekundärrelaxationen mit einer CC-Funktion (2.15) beschrieben. Für die α -Relaxation konnte für die eutektische Zusammensetzung die beste Repräsentation der dielektrischen Daten mit der CD-Funktion (2.16) erzielt werden. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung der CC-Funktion, die in der Literatur nur selten zur Beschreibung der α -Relaxation herangezogen wird, im Falle der 1:2-Zusammensetzung zu besseren Resultaten. Auch im DES Glycelin konnte eine im Vergleich zu einem CD-Fit bessere Beschreibung der Primärrelaxation mittels einer CC-Funktion erzielt werden [43, 412]. Dabei wurde die Überlagerung des Haupt-Relaxationspeaks durch einen niederfrequenten Wechselstrom-Leitfähigkeitsbeitrag als potenzielle Ursache angegeben [43]. Aufgrund der signifikant höheren Leitfähigkeit von ZnCl₂/EG 1:4 im Vergleich zur 1:2-Zusammensetzung (wie im Folgenden diskutiert wird) ist es jedoch unwahrscheinlich, dass ein solcher Beitrag ausschließlich bei der 1:2-Probe vorliegt. Im Allgemeinen wird die Verbreiterung des durch eine CC- und eine CD-Funktion beschriebenen Verlustpeaks auf eine Verteilung der Relaxationszeiten aufgrund von Heterogenität zurückgeführt [88, 89]. Somit ist plausibel, dass die Relaxationszeiten von EG, das den entscheidenden dipolaren Bestandteil in beiden Systemen darstellt, in Abhängigkeit von der ungeordneten Umgebung, die von jedem Molekül innerhalb der (unterkühlten) Flüssigkeit wahrgenommen wird, variieren. Diese Umgebung ist durch andere EG-Moleküle, Salzionen sowie unterschiedliche Cluster geprägt, die sich innerhalb des Gemisches bilden können [354, 388, 488]. Die unterschiedlichen Fitfunktionen, die für die α -Relaxationen verwendet wurden, legen somit nahe, dass sich die Verteilung der Relaxationszeiten in den beiden Mischsystemen mit unterschiedlicher EG-Konzentration qualitativ unterscheidet.

Bei der Durchführung der Ersatzschaltbildanalyse wird für jede Temperatur lediglich der jeweils relevante Teil der Beiträge in die Fit-Funktion miteinbezogen, wodurch die Anzahl der Fit-Parameter minimiert wird. Die auf diese Weise generierten Fits sind als durchgezogene Linien in Abbildungen 5.19 und 5.20 aufgetragen und liefern eine exzellente Beschreibung der experimentellen Daten.

5.3.2. Gleichstromleitfähigkeit und α -Relaxation

Abbildung 5.22 (a) zeigt eine temperaturabhängige Auftragung der Gleichstromleitfähigkeiten von ZnCl₂/EG 1:2 (halbgefüllte Rauten) und ZnCl₂/EG 1:4 (gefüllte Rauten), wie sie aus den Fits von $\varepsilon(\nu)$ ermittelt wurden. Für beide Mischsysteme lässt sich eine klare nicht-lineare Temperaturabhängigkeit in dieser Auftragung feststellen, die starke Abweichungen von einer einfachen, thermisch aktivierten Leitfähigkeit aufweist. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für glasbildende Ionenleiter [472] und wurde bereits auch für andere DESs nachgewiesen, sofern diese in einem ausreichend breiten Temperaturbereich gemessen wurden [34, 38, 42, 43, 45, 199, 412, 439]. Die Abweichung von einer thermisch aktivierten Temperaturabhängigkeit resultiert aus der Kopplung der Ionenbewegung an das charakteristische Nicht-Arrhenius-Verhalten der Strukturdynamik glasbildender Flüssigkeiten [47, 243].

Bei niedrigen Temperaturen übersteigt die Leitfähigkeit der eutektischen Mischung die von ZnCl₂/EG 1:2 um mehrere Größenordnungen. Mit steigender Temperatur nähern sich die Leitfähigkeitskurven beider Mischungen einander an, wobei die Leitfähigkeit der eutektischen Zusammensetzung bei RT immer noch etwa eine Größenordnung höher liegt. Die höhere RT-Leitfähigkeit der 1:4-Mischung konnte bereits in Referenz [388] nachgewiesen werden. Die dort angegebenen absoluten Werte, die durch die Dreiecke in Abbildung 5.22 (a) für beide Molverhältnisse dargestellt sind, fallen jedoch etwas höher als in der vorliegenden Arbeit aus, was auf einen höheren Wassergehalt der untersuchten Proben hindeuten könnte. Im Gegensatz dazu stimmen die Ergebnisse für $\sigma_{dc}(T)$ für die 1:4-Zusammensetzung aus Referenz [486], die durch Sterne in Abbildung 5.22 (a) dargestellt sind, im Wesentlichen mit den vorliegenden Daten überein. Dies gilt auch für die Daten in Referenz [354] (nicht dargestellt). Darüber hinaus sind die in Referenz [109] für ZnCl₂/EG 1:2 angegebenen RT-Gleichstromleitfähigkeiten (nicht dargestellt) bis zu einer Dekade höher als die vorliegenden Ergebnisse, was auf einen hohen Wassergehalt der darin untersuchten Proben hindeutet.

Wie beispielsweise in Referenz [43] berichtet, wird die Leitfähigkeit von DESs oft weitgehend durch ihre Viskosität η bestimmt, was plausibel erscheint, wenn das



Abbildung 5.22.: Arrhenius-Darstellung der Gleichstromleitfähigkeit (a) und der mittleren α -Relaxationszeit (b) für ZnCl₂/EG 1:2 (halbgefüllte Rauten), ZnCl₂/EG 1:4 (gefüllte Rauten) [237] im Vergleich zu LiOTf/EG (gefüllte Quadrate) [199] und Ethalin (leere Quadrate) [42, 43]. Die nach unten bzw. oben ausgerichteten Dreiecke in (a) zeigen die RT σ_{dc} -Werte von ZnCl₂/EG in 1:4- bzw. 1:2-Komposition aus Referenz [388]. Die Sterne in (a) stellen $\sigma_{dc}(T)$ für ZnCl₂/EG 1:4 aus Referenz [486] dar. Die Sterne in (b) markieren die Glasübergangstemperaturen, die anhand von DSC-Messungen bestimmt wurden (siehe Abbildung 5.18), unter den Annahme $\langle \tau \rangle(T_g^{DSC}) = 100$ s, was durch eine horizontale gestrichelte Linie hervorgehoben ist. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits der dielektrischen Daten mit der VFT-Gleichung (2.46). Die vertikale gestrichelte Linie in (a) kennzeichnet die RT.

naive Bild von geladenen Teilchen, die sich translatorisch in einem viskosen Medium gemäß der SE-Gleichung (2.24) bewegen, herangezogen wird. Insbesondere für Ethalin, das mit EG den gleichen HBD wie in den gegenwärtig untersuchten Systemen aufweist, ist eine solche Kopplung stark ausgeprägt [43]. In Referenz [388] zeigte sich, dass die RT-Viskosität von ZnCl₂/EG 1:4, in Übereinstimmung mit der höheren Leitfähigkeit, deutlich niedriger ausfällt als die von $ZnCl_2/EG$ 1:2. Die geringere Viskosität der 1:4-Komposition steht zudem im Einklang mit der Erkenntnis, dass die Beimischung von ZnCl₂ gerade bei dieser eutektischen Zusammensetzung am wirksamsten ist, um das Wasserstoffbrückennetzwerk von reinem EG aufzubrechen [488]. Darüber hinaus zeigen Infrarot- und Raman-Spektroskopieuntersuchungen in Referenz [488], dass die eutektische Zusammensetzung die höchste Solvatisierung von ZnCl₂ aufweist, was ebenfalls zu der stärker ausgeprägten Ionenleitfähigkeit von $ZnCl_2/EG 1:4$ beitragen dürfte. Wie in Referenzen [43, 199] beschrieben, ist die Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}$ ein weiteres wichtiges Element, das, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, zu starken Abweichungen in der Leitfähigkeit zwischen unterschiedlichen DESs führen kann. Die Glasübergangstemperaturen der beiden Proben lassen sich aus den DSC-Kurven in Abbildung 5.18 mit $T_{\rm g} = 205 \,\mathrm{K}$ für die 1:2-Komposition und mit 192 K für die 1:4-Komposition bestimmen. Da die Viskosität nahe dem Glasübergang hohe Werte annimmt (~ 10^{12} Pas) führt das höhere $T_{\rm g}$ von ZnCl_2/EG 1:2 beim Abkühlen bereits bei höheren Temperaturen, als für $ZnCl_2/EG$ 1:4, zu einem steileren Anstieg in der Viskosität und somit zu einer geringeren Leitfähigkeit, wie in Abbildung 5.22 (a) zu erkennen ist.

Wie erwähnt, werden die neu erfassten Daten mit früheren Ergebnissen anderer DESs mit demselben HBD verglichen. Ethalin, dessen Salz/HBD-Molverhältnis identisch mit dem von ZnCl₂/EG 1:2 ist, verfügt im Gegensatz zu Zn²⁺ über asymmetrische Cholin-Kationen, welche zudem beträchtlich größer sind. In Abbildung 5.22 (a) ist die Gleichstromleitfähigkeit von Ethalin aus Referenzen [42, 43] durch leere Quadrate dargestellt. Bei RT übersteigt sie die von ZnCl₂/EG 1:2 um mehr als zwei Größenordnungen, wobei der Unterschied mit sinkender Temperatur stark zunimmt. Diese Beobachtung ist auf den ersten Blick unerwartet, da die kleineren Zinkkationen des ZnCl₂/EG-System eine höhere Mobilität aufweisen sollten. Allerdings wirken sich auch hier die unterschiedlichen Glastemperaturen der Systeme (Ethalin: $T_{\rm g} = 155 \,\mathrm{K}\,[42]$), insbesondere bei niedrigen Temperaturen, auf $\sigma_{\rm dc}(T)$ aus. Die geringe Teilchengröße des Zinkions und seine doppelte Ladung führen zu einem höheren Ionenpotenzial als bei den Ionen in ChCl, was zu stärkeren Wechselwirkungen sowohl zwischen den Ionen als auch zwischen Zn²⁺ und den HBD-Molekülen führt. Das dürfte wiederum zu einem stärkeren strukturellen Netzwerk und folglich zu einer höheren Viskosität sowie Glasübergangstemperatur führen. Darüber hinaus würde eine intensivierte Wechselwirkung der Zinkionen untereinander sowie mit den übrigen Bestandteilen des Systems eine Verringerung ihrer Beweglichkeit zur Folge haben. So ist eine Reduktion der Leitfähigkeit beim Austausch größerer durch kleinere Ionen ein häufig zu beobachtendes Phänomen in Ionenleitern, welches beispielsweise auch für ILs nachgewiesen wurde [200, 473].

Die leeren Quadrate in Abbildung 5.22 (a) zeigen $\sigma_{dc}(T)$ von LiOTf/EG, welches dasselbe Salz/HBD-Verhältnis wie ZnCl₂/EG 1:4 aufweist, wobei das Triflat-Anion, OTf⁻, größer als das Chlor-Anion und asymmetrisch ist, während die Kationen Zn²⁺ und Li⁺ vergleichbare Ausmaße aufweisen. Auch in diesem Fall ist die Leitfähigkeit deutlich höher und T_g niedriger als beim entsprechenden ZnCl₂–System. Die Unterschiede fallen allerdings weniger extrem aus als im Vergleich der Systeme in 1:2-Komposition. Es ist nicht auszuschließen, dass die aufgezeigten Unterschiede in den Leitfähigkeitswerten zu einem gewissen Teil auf jeweils unterschiedliche Clusterbildungen zwischen den DES-Bestandteilen zurückzuführen sind [354, 388, 477]. Ungeachtet dessen bestätigen die Ergebnisse die Relevanz des Glasübergangs sowie die stärkende Wirkung der kleineren Zn-Ionen auf das Systemnetzwerk der untersuchten ZnCl₂/EG-Systeme.

Die mittleren α -Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$, die ebenfalls aus den Fits der dielektrischen Spektren der untersuchten ZnCl₂/EG-Mischsysteme ermittelt wurden, sind in Abbildung 5.22 (b) (Rauten) erneut in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Die entsprechenden Daten für Ethalin [42, 43] und LiOTf/EG [199] sind durch die offenen Symbole gekennzeichnet. Ähnlich wie bei der Gleichstromleitfähigkeit, die ein Maß für die translatorische Ionendynamik ist [Abbildung 5.22 (a)], zeigen die Relaxationszeiten, anhand derer die Dipolrotationsdynamik quantifiziert wird, erhebliche Abweichungen vom Arrhenius-Verhalten, was für glasbildende Flüssig-

	$T_{\rm VF}^{\sigma}$ (K)	D_{σ}	$\sigma_0 \; (\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1})$	$T_{\rm VF}^{\tau}$ (K)	D_{τ}	τ_0 (s)
$\operatorname{ZnCl}_2/\operatorname{EG}$ 1:2	156	12.2	24	168	9.4	$5.6 imes 10^{-13}$
$\operatorname{ZnCl}_2/\operatorname{EG}$ 1:4	135	12.6	6.3	135	12.9	4.6×10^{-13}
Ethalin	111	13.7	81	113	13.2	2.8×10^{-14}

Tabelle 5.3.: VFT-Parameter, die aus den in Abbildung 5.22 dargestellten VFT-Fits von $\sigma_{dc}(T)$ und $\langle \tau \rangle(T)$ für ZnCl₂/EG 1:2 und ZnCl₂/EG 1:4 erhalten wurden [237]. Zusätzlich sind die entsprechenden Daten für Ethalin [42] aufgeführt.

keiten charakteristisch ist [47, 84, 243] (vgl. Kapitel 2.2.2). Wie auch in den bisher untersuchten DESs (Abbildungen 5.7 und 5.15) scheinen die Kurven der Gleichstromleitfähigkeiten in Abbildung 5.22 (a) annähernd spiegelsymmetrisch zu den entsprechenden Temperaturverläufen der Relaxationszeiten in Abbildung 5.22 (b) zu verlaufen, was darauf hindeutet, dass die translatorischen Ionen- und die rotatorische Dipoldynamiken in gewissem Maße gekoppelt sind. Dieser Befund steht im Einklang mit den viskositätsbezogenen Argumenten, die in der obigen Diskussion der Leitfähigkeitsergebnisse angeführt wurden, wenn man das einfache Bild asymmetrischer Teilchen betrachtet, die in einem viskosen Medium rotieren.

Sowohl die Temperaturverläufe von $\sigma_{dc}(T)$, als auch die von $\langle \tau \rangle(T)$ können in beiden ZnCl₂-Proben präzise mit dem VFT-Gesetz (2.46) charakterisiert werden. Die Fits sind als durchgezogenen Linien in Abbildung 5.22 dargestellt und die entsprechenden Parameter in Tabelle 5.3 aufgelistet. Für ZnCl₂/EG 1:4 sind die resultierenden VFT-Parameter der beiden Fits sehr ähnlich, was auf eine signifikante Kopplung der Ionen- und Rotationsdynamiken hinweist. Ähnlich lässt sich das Verhalten in Ethalin beschreiben, für das eine starke Kopplung dieser Dynamiken in Referenzen [42, 43] nachgewiesen wurde. Im Gegensatz dazu deuten die in Tabelle 5.3 für die VFT-Parameter von ZnCl₂/EG 1:2 ermittelten Abweichungen auf eine etwas schwächere Kopplung hin, auf die in Kapitel 5.3.3 näher eingegangen wird.

Aus den Stärkeparametern D_{τ} können mittels Gleichung (2.47) die Fragilitätsindexe *m* für ZnCl₂/EG 1:2 und ZnCl₂/EG 1:4 mit *m* = 79 bzw. 62 berechnet werden. Dadurch können beide Systeme innerhalb der Stark-Fragil-Klassifizierung glasbildender Flüssigkeiten (siehe Kapitel 2.2.2), so wie Ethaline und LiOTf/EG, als intermediär fragil kategorisiert werden. Da die *m*-Werte der vier DESs nur eine geringe Variation aufweisen, können die signifikanten Unterschiede in ihrer Leitfähigkeit, im Gegensatz zu ILs, wie in Referenz [235] demonstriert, in diesem Fall nicht primär auf die Fragilität zurückgeführt werden.

Aus den $\langle \tau \rangle(T)$ -Daten kann die Glasübergangstemperatur anhand $\langle \tau \rangle(T_{\rm g}) = 100$ s abgeschätzt werden. Eine Extrapolation der VFT-Fit-Kurven in Abbildung 5.22 (b) führt zu $T_{\rm g} = 216$ K bzw. 187 K für ZnCl₂/EG 1:2 und ZnCl₂/EG 1:4. Der Unterschied zu den mittels DSC-Messungen ermittelten Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ (205 bzw. 192 K) könnte auf eine Entkopplung der Rotationsdynamiken vom strukturellen, "echten" Glasübergang hindeuten, welcher durch die entropiesensitive Kalorimetrie detektiert werden sollte. In verschiedenen anderen DESs wurde eine gute Übereinstimmung der $T_{\rm g}$ -Werte aus DSC- und dielektrischen Experimenten berichtet [42, 199, 490, 491]. In einigen Fällen, wie für Relin [42], LiTFSI/ urea [199] und LiOTf/EG [199], konnten jedoch ebenfalls Abweichungen festgestellt werden. Allerdings wurde nach aktuellem Kenntnisstand lediglich für Relin ein niedrigeres $T_{\rm g}$ aus der DSC im Vergleich zur DS beobachtet, wie es auch in der aktuellen Arbeit für ZnCl₂/EG 1:2 festzustellen ist.

5.3.3. Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken

Um die Kopplung der translatorischen Ionen- und der dipolaren Rotationsdynamiken zu verifizieren, zeigt Abbildung 5.23 die Temperaturabhängigkeiten von $\rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}$ (Kreise, erste rechte Ordinate) und $\langle \tau \rangle$ (Kreuze, linke Ordinate) innerhalb derselben Arrhenius-Darstellung für beide ZnCl₂/EG-Kompositionen. Die beiden Ordinaten sind so skaliert, dass für beide Größen die gleiche Anzahl an Dekaden abgebildet ist. Außerdem sind die Startwerte der y-Achsen so aufeinander abgestimmt, dass bei hohen Temperaturen, bei denen Entkopplungseffekte für gewöhnlich weniger stark ausgeprägt sind, eine Übereinstimmung der Datensätze erzielt wird. Während für ZnCl₂/EG 1:2 (a) bei niedrigen Temperaturen einige kleine, aber signifikante Abweichungen auftreten, zeigt ZnCl₂/EG 1:4 (b)



Abbildung 5.23.: Arrhenius-Darstellung der mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle$ (Kreuze, linke Ordinate) und der Gleichstromwiderstände $\rho_{\rm dc}$ (Kreise, erste rechte Ordinate) aus den Fits der Permittivitätsspektren von ZnCl₂/EG in 1:2 (a) bzw. 1:4 molarem Mischungsverhältnis (b) [237]. Ergänzend sind die Viskositätsdaten η aus Referenzen [109] und [486] (Dreiecke, zweite rechte Ordinate) präsentiert. Die Ordinaten sind analog zu Abbildungen 5.9 und 5.16 skaliert und umfassen die gleiche Anzahl an Dekaden. Die durchgezogenen Linien sind VFT-Fits aus Abbildung 5.22 mit $\rho_{\rm dc} = 1/\sigma_{\rm dc}$ für die spezifischen Gleichstromwiderstände.

eine nahezu perfekte Übereinstimmung der beiden Kurven, was auf eine direkte Proportionalität von $\rho_{dc}(T)$ und $\langle \tau \rangle(T)$ hindeutet. Während eine solche starke Kopplung auch für Ethalin gefunden wurde [42, 43], ähnelt das Verhalten von Li-OTf/EG,[199] dem von ZnCl₂/EG 1:2. Da das Lithiumsalzsystem ein Molverhältnis von 1:4 und Ethalin eins von 1:2 aufweisen, wird deutlich, dass der EG-Gehalt nicht der einzige Faktor ist, der das Kopplungsverhalten bestimmt. Bei dem Versuch, die unterschiedlichen Kopplungen in ZnCl₂/EG 1:2 und ZnCl₂/EG 1:4 zu verstehen, ist insbesondere zu berücksichtigen, dass sich die letztere Komposition als wirksamste beim Aufbrechen des Wasserstoffbrückennetzwerks von reinem EG erwies [488]. Zudem konnte für eben diese eutektische Zusammensetzung die höchste Solvatisierung von ZnCl₂ festgestellt werden [488]. Demnach scheint eine große Anzahl gelöster Ionen, die sich in einer Flüssigkeit ohne extensives Wasserstoffnetzwerk bewegen, die Kopplung von ρ_{dc} und $\langle \tau \rangle$ zu begünstigen.

Während in Referenz [43] für Ethalin (sowie Glycelin und Relin) eine nahezu perfekte Rotations-Viskositäts-Kopplung festgestellt wurde, kann diese für die vorliegenden ZnCl₂/EG-Gemische nur eingeschränkt geprüft werden. Nach aktuellem Wissensstand existieren für beide untersuchten Kompositionen temperaturabhängige Viskositätsdaten lediglich in einem beschränkten Hochtemperaturbereich [109, 486], was die Detektion möglicher Entkopplungsphänomene, die für gewöhnlich bei tiefen Temperaturen zu Tage kommen, erschwert. Die verfügbaren $\eta(T)$ -Daten sind in Abbildungen 5.23 (a) und (b) mit Dreiecken dargestellt und analog zu den anderen beiden gezeigten Größen skaliert, sodass die Hochtemperaturdatenpunkte aufeinander liegen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Daten für die 1:2-Zusammensetzung aus Referenz [109] durch den relativ hohen Wassergehalt der untersuchten Proben potenziell beeinträchtigt sein könnten, was sich aus der deutlich höheren Gleichstromleitfähigkeit ableiten lässt. Beispielsweise lässt sich die Gleichstromleitfähigkeit in der vorliegenden Arbeit bei 298 K mit $3.5\times10^{-5}\,\Omega^{-1}{\rm cm}^{-1}$ bestimmen [vgl. Abbildung 5.22(a)], während sie in Referenz [109] für dieselbe Temperatur mit $3.6 \times 10^{-4} \,\Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$ angegeben ist. Obwohl die verfügbaren Viskositätsdaten keine eindeutigen Rückschlüsse auf das Kopplungsverhalten von dipolarer Rotation und Viskosität zulassen, sollten die mittleren Relaxationszeiten, unter der Annahme, dass eine Kopplung gemäß der DSE-Gleichung (2.29) wie im Fall


Abbildung 5.24.: Doppelt-logarithmische Darstellung des Gleichstromwiderstands im Vergleich zur mittleren Relaxationszeit für die beiden untersuchten ZnCl₂/EG-Gemische (Rauten) und die beiden Referenzsysteme [42, 43, 199] (Quadrate) [237]. Die Linien sind lineare Fits mit der Steigung ξ , entsprechend der fraktionellen DSE-Beziehung $\rho_{dc} \sim \langle \tau \rangle^{\xi}$. Die Daten von Ethalin und ZnCl₂/EG 1:4 lassen sich gut mit $\xi = 1$ beschreiben, was $\rho_{dc} \sim \langle \tau \rangle$ impliziert. Für ZnCl₂/EG 1:2 und LiOTf/EG ergibt sich $\xi = 0.90$ bzw. 0.89 [199].

der ChChl-basierten DESs in Referenz [43] auch für die vorliegenden Systeme besteht, die gleiche Temperaturabhängigkeit wie die Viskosität aufweisen. In diesem Fall implizieren die in Abbildung 5.23 (a) gezeigten Abweichungen, dass das einfache Bild einer Kugel, die sich translatorisch in einem viskosen Medium bewegt, bei niedrigen Temperaturen in ZnCl_2/EG 1:2 nicht gültig ist. Demnach scheinen die weniger frei beweglichen Ionen des 1:2-Systems (aufgrund der geringeren Solvatisierung von ZnCl_2 im Vergleich zur 1:4-Mischung [488]) Wege zu finden, schneller als erwartet innerhalb des ausgeprägteren Wasserbrückenbindungsnetzwerks, welches die hohe Viskosität dieser Zusammensetzung verursacht, zu diffundieren. Infolgedessen zeigt sich für ZnCl_2/EG 1:2 eine im Vergleich zum völlig gekoppelten Szenario erhöhte Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen.

Schließlich zeigt Abbildung 5.24 eine doppelt-logarithmische Darstellung des Gleichstromwiderstands gegen die mittlere α -Relaxationszeit für die beiden untersuchten ZnCl₂-basierten Systeme (Rauten) sowie die zwei Referenzsysteme (Quadrate). Für ZnCl₂/EG 1:4 ergibt sich eine direkte Proportionalität von ρ_{dc} und $\langle \tau \rangle$, was im Einklang mit der DSE-Beziehung (2.31) steht und die in Abbildung 5.23 (b) gezeigte Kopplung der ionischen Translations- und dipolaren Rotationsdynamik bestätigt. Eine direkte Kopplung dieser beiden Größen wurde auch für Ethalin berichtet [42]. Im Gegensatz dazu zeigen die Daten von ZnCl₂/EG 1:2 ein fraktionellen DSE-Verhalten $\rho_{\rm dc} \sim \langle \tau \rangle^{\xi}$ mit $\xi = 0.90$, das ebenfalls in einigen anderen Glasbildnern, wie auch LiOTf/EG ($\xi = 0.89$, siehe Kapitel 5.1.3), nachgewiesen werden konnte [162, 163]. Abbildung 5.24 verdeutlicht, dass die drei DESs mit kleinen Kationen für gegebene Relaxationszeiten eine deutlich höhere Gleichstromleitfähigkeit (geringeres ρ_{dc}) aufweisen als Ethalin mit dem größeren Ch-Kation (vgl. Abbildung 3.3). Unter der Annahme einer Rotations-Viskositäts-Kopplung, wie bei den ChCl-basierten DESs in Referenz [43], implizieren die Resultate, dass sich kleinere Ionen bei einer gegebenen Viskosität schneller bewegen können. Die Erkenntnis, dass die Kationengröße die Leitfähigkeit zu bestimmen scheint, deutet auf eine hohe Zn²⁺-Überführungszahl in den beiden ZnCl₂-basierten DESs hin, das heißt auf eine im Vergleich zu den Anionen hohe relative Mobilität der Zinkkationen. Ein vergleichbares Phänomen zeigt sich in den hohen Li⁺-Überführungszahlen, die in den Lithiumsalz-basierten DESs aus Kapitel 5.1 festgestellt wurden [392, 492]. Dennoch ist zu berücksichtigen, dass bei gegebener Temperatur die Leitfähigkeit von Ethalin unter diesen vier DESs am höchsten ist [siehe Abbildung 5.22 (a)], was auf die höheren Glasübergangstemperaturen (und damit Viskositäten) der DESs mit kleinen Kationen zurückzuführen ist. Ohne die durch die fraktionelle DSE-Beziehung nachgewiesene Entkopplung würde die Gleichstromleitfähigkeit dieser Systeme bei niedrigen Temperaturen allerdings noch geringer ausfallen.

5.4. Carbonsäure-basierte DESs

In den bisherigen Kapiteln der vorliegenden Arbeit wurden überwiegend DESs mit kleinen Kationen, wie Li⁺ und Zn⁺ untersucht. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen ihrem hohen Ionenpotential und der daraus resultierenden stärkeren Netzwerkstruktur hergestellt, der als Ursache für die langsameren, detektierten Dynamiken vermutet wird. Aufgrund fehlender mechanischer Daten musste die strukturelle Dynamik der untersuchten Systeme lediglich als vollständig gekoppelt an die Rotationsdynamik gemäß der DSE-Gleichung (2.29) vorausgesetzt werden. Diese Annahme findet ihre Bestätigung in den Resultaten der bislang einzigen bekannten kombinierten dielektrischen und rheologischen Untersuchung von drei ChCl-basierten NADESs in einem breiten Temperatur- und Frequenzfenster [43]. Im vorliegenden Kapitel wird diese Studie um die Erkenntnisse zu drei weiteren NADESs erweitert. Die im Folgenden vorgestellte, in Referenz [239] veröffentlichte und aus dielektrischen sowie rheologischen Untersuchungsmethoden kombinierte Studie beschäftigt sich ebenfalls mit drei ChChl-basierten NADESs, die jedoch in diesem Fall aus der Mischung mit drei unterschiedlichen Carbonsäuren gebildet werden. Aufgrund ihrer Größe weisen die Cholin-Kationen ein wesentlich geringeres Ionenpotential als die bisher untersuchten Kationen auf, was zu einer schwächeren Bindung der unterschiedlichen DES-Bestandteile führt und somit schnellere dynamische Prozesse ermöglicht. Die DESs Malin (engl. maline) und Oxalin (engl. oxaline) sind Gemische aus ChCl und Malon- bzw. Oxalsäure in einem eutektischen molaren Verhältnis von 1:1 [353]. Gemeinsam mit der eutektischen Mischung aus ChCl und Phenylessigsäure (Molverhältnis 1:2), die im Folgenden als Phenylacelin bezeichnet wird, weisen sie unter den neun in Referenz [353] untersuchten DESs in absteigender Reihenfolge die höchste RT-Leitfähigkeit auf. Oxalin ist dabei von besonderem Interesse, da es auch die höchste Gleitstromleitfähigkeit bei gegebener Viskosität aufweist. Im starken Gegensatz dazu steht Phenylacelin, das in dieser Hinsicht die niedrigste Leitfähigkeit aufweist (gemeinsam mit dem auf Phenylpropionsäure basierenden DES) [353]. Im Vergleich zu anderen organischen Verbindungen weisen Carbonsäuren größere elektrische Dipolmomente auf, was eine stärkere Wasserstoffbindung ermöglicht und die einfache Bildung eines komplexen Molekül-Ionen-Netzwerks mit ChCl erklärt [431]. Darüber hinaus lassen die unter-

5. Ergebnisse und Diskussion

schiedlichen Molekülstrukturen und die damit einhergehenden unterschiedlichen Dipolmomente der ausgewählten Carbonsäuren [431–433] interessante Erkenntnisse über die Beziehung zwischen der Ionen-, der Rotations- und der Strukturdynamik sowie die Rolle der Glasbildung erwarten. Für eine ausführliche Charakterisierung der unterschiedlichen Dynamiken sowie des Glasübergangs eignet sich ein kombinierter Ansatz aus DS, RS und DSC, wie bereits erfolgreich für einige DESs, auch in dieser Arbeit, gezeigt wurde [43, 199, 289, 439].

Die NADESs Oxalin, Malin und Phenylacelin wurden durch das maschinelle Verrühren von ChCl mit den entsprechenden Carbonsäuren bei ihren jeweiligen eutektischen Zusammensetzungen hergestellt, die auf Grundlage der in Referenz [353] veröffentlichten Phasendiagramme ermittelt wurden. Im Gegensatz zu Oxalin liegen dabei die Schmelzpunkte von Malin und Phenylacelin unterhalb der RT, so dass sie unter normalen Laborbedingungen im flüssigen Zustand vorliegen. Vor der Synthese wurde ChCl für 48 h bei 353 K unter Vakuum getrocknet, um sicherzustellen, dass keine Feuchtigkeit vorhanden war. Darüber hinaus wurden alle Einzelkomponenten vor dem Mischen gemörsert, um die Formation der Eutektika zu erleichtern. Um die in der Literatur [355, 434, 435] beschriebene Bildung von Estern, HCl und Wasser in den NADES bei erhöhten Temperaturen zu verhindern, wurde bei ihrer Herstellung, soweit möglich, auf Erhitzen verzichtet. Nur für Oxalin erforderte die Synthese kontinuierliches Rühren und Erhitzen bei 348 K für 4 h. Die beiden anderen NADESs wurden nach Referenzen [355, 493] bei RT unter Verwendung eines Magnetrührers so lange gemischt, bis die Proben klar, flüssig und ohne visuell erkennbare Rückstände waren. Um eine Feuchtigkeitsaufnahme an Luft zu verhindern, wurden alle Proben während der Synthese, Lagerung und sämtlicher durchgeführter Experimente in trockenem Stickstoff aufbewahrt. Darüber hinaus wurden sämtliche Messungen, mit Ausnahme der ausdrücklich angegebenen, direkt nach der Synthese durchgeführt, um die Bildung von Verunreinigungen zu vermeiden.

Da Wasser die strukturellen, dielektrischen und rheologischen Eigenschaften von DESs maßgeblich beeinflusst [44, 403, 404, 438, 439], wurde der Wassergehalt der synthetisierten Proben vor ihren dielektrischen und coulometrischen Untersuchungen mittels coulometrischer Karl-Fischer-Titration (vgl. Kapitel 4.2) bestimmt.



Abbildung 5.25.: DSC-Heizkurven von Malin, Phenylacelin und Oxalin, die bei einer Heizrate von $10 \,\mathrm{K/min}$ aufgenommen wurden. Die gestrichelten Linien veranschaulichen die Ermittlung der Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}$ anhand der Peak-Onset-Methode.

Für die rheologischen Messungen wurden die NADESs ebenfalls unmittelbar vor den Experimenten und auf die gleiche Weise wie bei die DS-Proben synthetisiert, sodass bei den RS-Proben von ähnlichen Wasseranteilen ausgegangen werden kann. Nach der Synthese weisen Malin und Phenylacelin einen deutlich unter 0.1 Gew.%, liegenden Wassergehalt auf, während bei Oxalin höhere Wassergehalte in der Größenordnung von 1-2 Gew.% festgestellt wurden. Somit kann die Wasserkonzentration in den Malin- und Phenylacelinproben als vernachlässigbar betrachtet werden. Demgegenüber weisen die Oxalin-Proben eine signifikante Wasser und Verunreinigungskonzentration auf, die aus der Veresterungsreaktion bei erhöhten Synthesetemperaturen resultiert. Auf die Auswirkung dieser Verunreinigung wird im Rahmen der nachfolgenden Datenauswertung näher eingegangen.

Wie in den bisher untersuchten DESs, kann auch in den Carbonsäure-basierten NA-DESs ein Glasübergang bei niedrigen Temperaturen mittels DSC-Messungen erfasst werden. Mit der Peak-Onset-Methode kann die Glasübergangstemperatur $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ aus den entsprechenden Heizkurven des Wärmestroms $\Phi_{\rm m}$ (siehe Abbildung 5.25) bei einer Heizrate von 10 K/min mit jeweils $T_{\rm g}^{\rm DSC} = 199$ K, 208 K und 224 K für Malin, Phenylacelin bzw. Oxalin bestimmt werden.

5.4.1. Dielektrische Spektren

In Abbildung 5.26 sind die LF-Spektren der Real- (ε') und Imaginärteile (ε'') der dielektrischen Permittivität zusammen mit dem Realteil der Leitfähigkeit σ' dargestellt, welche für Malin erhalten wurden. Die folgende Diskussion der Malin-Spektren dient als Beispiel, da qualitativ ähnliche Interpretationen und Ergebnisse für Oxalin und Phenylacelin beobachtet wurden, deren Spektren in Abbildungen 5.27 und 5.28 präsentiert sind. Aufgrund der im Vergleich zu HF-Messungen stärkeren Ausprägung des additiven Effekts von Streukapazitäten bei LF-Messungen von ε' wurden die dargestellten ε' -Spektren für den Fall von Malin und Phenylacelin neu skaliert. Dabei wurde ein konstanter Wert von $\varepsilon'(\nu)$ subtrahiert (6.9 für Malin und 6.1 für Phenylacelin), sodass eine Übereinstimmung zwischen den LF- und HF-Spektren erreicht werden konnte. Aufgrund bereits übereinstimmender Spektren war eine solche Korrektur für Oxalin nicht erforderlich.

Die dielektrischen Spektren der vorliegenden Carbonsäure-basierten DESs ähneln qualitativ denen der bereits in dieser Arbeit untersuchten DESs (vgl. zum Beispiel Abbildungen 5.2, 5.12 und 5.19). Das markanteste Feature ist erneut der beträchtliche Anstieg des Realteils der Permittivität auf "kolossale" Werte $\varepsilon' > 10^3 [59]$ bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen, der von einem Peak in $\varepsilon''(\nu)$ (b) begleitet wird. Dieser extrinsische Beitrag wird häufig bei dielektrischen Untersuchungen von Materialien beobachtet, die einen signifikanten Ladungstransport aufweisen [59, 60, 67], und wird bei Ionenleitern durch die Ansammlung von Ionen in dünnen isolierenden Schichten an den Elektroden mit einer enormen Kapazitäten verursacht (siehe Kapitel 2.1.2). Die so verringerte Ionenbeweglichkeit führt im MW-dominierten Temperatur- und Frequenzbereich zu einer geringeren Leitfähigkeit, wie in Abbildung 5.26 (c) anhand einer stufenartige Abnahme von $\sigma'(\nu)$ (zum Beispiel unterhalb von 10 Hz für 245 K) zu erkennen ist. Bei den höchsten gemessenen Temperaturen weist $\varepsilon'(\nu)$ einen zusätzlichen Anstieg [beispielsweise unterhalb von etwa 10 Hz für die 269 K-Kurve in Abbildung 5.26 (a)] auf. Dieser Effekt lässt sich durch das Auftreten eines zweiten, langsameren Ionentransportmechanismus innerhalb der Elektrodenblockierschicht erklären, welcher auf eine geringe verbleibende Ionenbeweglichkeit in diesem Bereich zurückzuführen ist [67, 73].



Abbildung 5.26.: Dielektrische Spektren von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von Malin bei ausgewählten Temperaturen zwischen 109 K und 283 K [239]. Der Einschub stellt eine vergrößerte Ansicht der intrinsischen Relaxationsstufen in $\varepsilon'(\nu)$ dar. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits anhand der Ersatzschaltbildanalyse, welche die blockierenden Elektroden, intrinsischen α - und Sekundärrelaxationen sowie die Gleichstromleitfähigkeit wie im Text näher erläutert charakterisieren. Die gestrichelten Linien in (b) sowie dem Einschub heben den Beitrag der intrinsischen Relaxation am Beispiel der 215 K-Kurven hervor. Die Fitkurven der Leitfähigkeit (c) wurden mittels Formel (2.32) ermittelt.

Bei höheren Frequenzen und/oder niedrigeren Temperaturen weist $\varepsilon'(\nu)$ eine zusätzliche, kleinere stufenartige Abnahme zu höheren Frequenzen hin auf, die in der vergrößerten Ansicht im Einschub von Abbildung 5.26 deutlich zu erkennen ist. Dieser spektrale Beitrag kann auf die α -Relaxation von Dipolen zurückgeführt werden. Da Malin zu 50 mol% aus dipolaren Molekülen besteht, ist das Auftreten eines dipolaren Relaxationsfeatures, wie es auch in den unterschiedlichen bereits untersuchten DESs detektiert wurde (vgl. Kapitel 5.1.1, 5.2.1 und 5.3.1), zu erwarten. Der hohe Anteil an dipolaren Komponenten in Oxalin und Phenylacelin lässt auch in diesen beiden Systemen auf dieselbe Begründung schließen. Der Relaxationspeak in ε'' , der mit einer Relaxationsstufe in ε' einhergeht, wird in allen drei NADESs von dem hohen Gleichstromleitfähigkeitsbeitrag $\varepsilon''_{dc} \sim \sigma_{dc} \nu^{-1}$ überlagert. Wie in Abbildung 5.26 (b) für Malin dargestellt, ist dadurch lediglich eine Änderung der Steigung in den ε'' -Kurven bei hohen Frequenzen aufgrund der Hochfrequenzflanken der Peaks zu erkennen (beispielsweise oberhalb $\nu \approx 10^4$ Hz für die 223 K-Kurve).

Bei noch niedrigeren Temperaturen, T < 205 K, verschieben sich die spektralen Beiträge der Primärrelaxation von Malin aus dem zugänglichen Frequenzfenster, wodurch zwei kleinere Sekundärprozesse sichtbar werden, die hier als β - und γ -Relaxation bezeichnet werden. Beide Prozesse treten bei höheren Frequenzen als die α -Relaxation auf, haben nur geringe Amplituden und sind am besten in den dielektrischen Verlustspektren sichtbar [Abbildung 5.26 (b)]. Die β -Relaxation manifestiert sich als leichte Schulter an der rechten Flanke der α -Relaxation (beispielsweise bei etwa 100 Hz für die 199 K-Kurve). Der breite γ -Peak wird nur bei den niedrigsten Temperaturen sichtbar, wie zum Beispiel bei etwa 300 Hz für die 147 K-Kurve. Solche sekundären, intrinsischen Beiträge zu den Spektren treten bei dipolaren glasbildenden Materialien recht universell auf [84, 314], ihre detaillierte Behandlung liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Schließlich zeigen die σ' -Spektren [Abbildung 5.26 (c)] bei Frequenzen oberhalb des MW-dominierten Bereichs ein Plateau, welches die ionische Gleichstromleitfähigkeit σ_{dc} widerspiegelt. Beim Abkühlen sinkt diese um mehrere Größenordnungen, was auf die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Ladungstransportmechanismus hinweist. Bei höheren Frequenzen ist ein steiler Anstieg von $\sigma'(\nu)$ zu erkennen.



Abbildung 5.27.: Frequenzabhängige Darstellung von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von Oxalin bei ausgewählten Temperaturen zwischen 114 K und 316 K (Supporting Information für Referenz [239]). Die vergrößerte Ansicht der ε -Spektren hebt die intrinsischen Relaxationsstufen stärker hervor. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind Fits, die analog zu Abbildung 5.26 mit Hilfe der Ersatzschaltbildanalyse erlangt und mittels Gleichung (2.32) für (c) berechnet wurden. Die schwarz und die grün gestrichelten Linien stellen alternative Fits der 300 K- bzw. 244 K-Spektren dar, bei denen anstelle einer CD-Funktion (2.16) eine CC-Funktion (2.15) zur Beschreibung der α -Relaxation verwendet wird.



Abbildung 5.28.: Frequenzabhängige Darstellung von ε' (a), ε'' (b) und σ' (c) von Phenylacelin bei ausgewählten Temperaturen zwischen 166 K und 294 K (Supporting Information für Referenz [239]). Die vergrößerte Ansicht der ε -Spektren hebt den intrinsischen Relaxationsbeitrag stärker hervor. Die durchgezogenen Linien sind Fits mittels der Ersatzschaltbildanalyse analog zu Abbildungen 5.26 und 5.27. Die gestrichelten Linien in (a) und (b) zeigen den spektralen Beitrag der α -Relaxation am Beispiel der 234 K-Kurven.

Dieser wird aufgrund der engen Beziehung zwischen dem dielektrischen Verlust und der Leitfähigkeit durch Gleichung (2.32) von den intrinsischen Relaxationen dominiert. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 ausführlich diskutiert, existieren auch alternative Interpretationsmöglichkeiten des Hochfrequenzanstiegs von $\sigma'(\nu)$. Diese basieren auf Ionenhüpfleitungsmodellen, wie dem RBM oder dem Funke-Model (vgl. Kapitel 2.1.4), welche eine Wechselstromleitfähigkeit prognostizieren, jedoch die Rotationsdynamik der dipolaren Bestandteile, die in DESs einen beträchtlichen Anteil ausmachen, nicht berücksichtigen. Obwohl ein Beitrag der Wechselstromleitfähigkeit zu den Spektren, der von den dominierenden dipolaren Relaxationsbeiträgen überlagert wird, nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann, lassen sich sämtliche spektralen Features der dielektrischen Daten vollständig und in Einklang mit Ockhams Rasiermesser bereits durch Fits mit ausschließlich Beiträgen aus Gleichstromleitfähigkeit und dipolaren Relaxationen beschreiben. Für eine ausführlichere Behandlung dieses Aspekts wird auf Referenzen [42, 43, 199] verwiesen.

Für eine quantitative Analyse der erhaltenen Spektren werden der Real- und Imaginärteil der Permittivität mithilfe der Ersatzschaltbildanalyse (siehe Kapitel 2.1.5) simultan gefittet. Die Anzahl der Fitparameter und die Fehler der auf diese Weise erhaltenen Größen werden minimiert, indem bei jeder Temperatur nur die Beiträge zu den Spektren berücksichtigt werden, die tatsächlich innerhalb des beobachteten Frequenzbereichs zu sehen sind. Zum Beispiel können bei niedrigen Temperaturen die Beiträge der MW-Relaxationen ($T < 209 \,\mathrm{K}$ für Malin) und der Gleichstromleitfähigkeit ($T < 199 \,\mathrm{K}$ für Malin) vernachlässigt werden. Außerdem werden die sekundären Relaxationsfeatures bei hohen Temperaturen aus dem beobachteten Frequenzbereich herausgeschoben (T > 233 K und T > 245 K für Malin), so dass sie bei den entsprechenden Fits auch vernachlässigt werden. Die resultierenden Fits sind in Abbildungen 5.26, 5.27 und 5.28 als Linien dargestellt. Zur modellhaften Beschreibung der Elektrodenpolarisationsbeiträge werden bis zu zwei verteilte RC-Schaltungen verwendet, die in Reihe mit den intrinsischen Beiträgen geschaltet sind. Für Maline und Phenylacelin erweist sich die CC-Funktion (2.15) als die beste Beschreibung der α -Relaxation. Für Oxalin hingegen wird die CD-Funktion (2.16) verwendet, wobei auch eine CC-Funktion eine ebenso gute Beschreibung der Spektren liefert, wie zwei beispielhafte Fits in Abbildung 5.27 für 244 K und 300 K

demonstrieren. Sämtliche sekundären, dipolaren Relaxationsbeiträge können gut durch die CC-Funktion beschrieben werden. Für gewöhnlich ist die CC-Funktion sekundären Relaxationen vorbehalten und wird nur selten auf die α -Relaxation angewendet, die normalerweise asymmetrische Peaks aufweist. Die α -Relaxation konnte jedoch auch für ZnCl₂/EG 1:2 [237], reines [42, 412] sowie mit LiCl angereichertes Glycelin [238], wie bei den vorliegenden NADESs, durch eine CC-Funktion optimal charakterisiert werden. Gegenüber Systemen in eutektischer Komposition sowie DESs auf Basis von HBDs, die sich von Glycerol unterscheiden, lässt dies auf qualitativ unterschiedliche τ_{ε} -Verteilungsfunktionen schließen. Zur besseren Unterscheidung zwischen den verschiedenen spektralen Beiträgen sind beispielhaft die intrinsischen, dipolaren Beiträge zu den Permittivitätsspektren für Malin bei 215 K (Abbildung 5.26) sowie der α -Relaxationsbeitrag für Phenylacelin bei 234 K (Abbildung 5.28) durch gestrichelte Linien dargestellt. Für Malin (Abbildung 5.26) können die Fits die Spektren mit guter Genauigkeit beschreiben. Nur bei der 283 K-Kurve kommen Diskrepanzen bei niedrigen Frequenzen zu Tage, dadurch dass die langsamere der beiden MW-Relaxationen nicht adäquat charakterisiert werden kann. Ähnliche, jedoch weniger ausgeprägte Abweichungen zwischen den niederfrequenten Daten bei der jeweils höchsten Temperatur und ihren Fits können auch für Oxalin und Phenylacelin detektiert werden, wie Abbildungen 5.27 (c) und 5.28 (c) zu entnehmen ist. Für die im Folgenden präsentierten Resultate sind diese Diskrepanzen jedoch nicht relevant.

Um die durch Veresterungsreaktionen bedingte, graduelle Degradierung der NA-DESs zu analysieren (siehe Kapitel 3 [355, 434, 435]), wurden jeweils sieben und 28 Tage nach der ursprünglichen Synthese zusätzliche dielektrische und rheologische Spektroskopiemessungen am Beispiel von Malin durchgeführt. In der Zwischenzeit wurde die Probe in einer trockenen N₂-Atmosphäre bei RT gelagert. Da die durchgeführten Messungen keine signifikanten Veränderungen von σ_{dc} , $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ oder $\langle \tau_J \rangle$ ergaben (siehe Anhang A.1), lässt sich daraus schließen, dass eine chemische Zersetzung innerhalb des untersuchten Zeitrahmens nur eine untergeordnete Rolle spielt und somit im Folgenden als vernachlässigbar angesehen wird.

5.4.2. Rheologische Spektren

Die folgenden Ergebnisse rheologischer Untersuchungen wurden von Kevin Moch und Yannik Hinz am Lehrstuhl für Experimentalphysik 3 der Technischen Universität Dortmund erarbeitet. Die rheologische Größe, die am besten mit der dielektrischen Permittivität verglichen werden kann, ist die Komplianz J. Ein Vergleich dieser beiden Größen hat sich bereits für eine Reihe verschiedener ionenleitender Glasbildner als nützlich erwiesen [43, 196, 289, 336, 339] und wird daher auch hier herangezogen. Bei sämtlichen rheologischen Messungen wird eine Messplatte mit einem Durchmesser von 4 mm verwendet, wodurch die Scherschwingungsfrequenzen einen Bereich von 7 mHz bis 70 Hz abdecken. Die Scheramplituden sind dabei so gewählt, dass die mechanische Antwort im linear-viskoelastischen Regime liegt. Des Weiteren wurden die Spektren für jede Probe bei den höchsten Temperaturen wiederholt gemessen, nachdem alle Spektren bei niedrigeren Temperaturen aufgenommen worden waren. Während bei Malin und Oxalin kein Unterschied zur ersten Messung festgestellt werden konnte, zeichnete sich bei Phenylacelin ein signifikanter Unterschied zwischen den Datensätzen ab. Weitere Messungen bestätigten, dass das Verhalten der Phenylacelin-Probe nicht stationär ist, was ein Anzeichen für eine ausgeprägte Kristallisationstendenz sein könnte. Im Folgenden werden daher lediglich die Analysen der rheologischen Daten für Malin und Oxalin vorgestellt. Zur vollständigen Dokumentation sind jedoch die Spektren einer beispielhaften RS-Messreihe an Phenylacelin in Anhang A.2 dargestellt.

Abbildung 5.29 zeigt den Real- (a) und Imaginärteil (b) der Komplianz sowie den Verlustmodul (c) von Malin bei Temperaturen zwischen 194 und 211 K. Die entsprechenden Spektren für Oxalin sind in Abbildung 5.30 für ausgewählte Temperaturen zwischen 220 und 245 K dargestellt. Um die niederfrequenten Datenpunkte für Oxalin zu erfassen, die durch die Auflösungsgrenze des Rheometers bei niedrigen Drehmomenten beeinträchtigt werden, wurde im Anschluss an die erste eine ergänzende RS-Messreihe bei denselben Temperaturen wie die erste Messung, jedoch mit einer höheren Scheramplitude, durchgeführt. Der dadurch abgedeckte Frequenzbereich liegt teilweise unterhalb des Frequenzbereichs der primären Messung, überschneidet sich jedoch auch in einigen Bereichen mit diesem, um die Konsistenz der erhaltenen Daten zu gewährleisten.



Abbildung 5.29.: Frequenzabhängige Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der mechanischen Nachgiebigkeit J sowie des Verlustmoduls G'' (c) von Malin [239]. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) resultieren aus simultanen Fits von J' und J'', basierend auf dem CD-Fall von Gleichung (2.62), wobei die Parameter $J_{\infty} = 0.2 \pm 0.02 \,\mathrm{GPa^{-1}}$, $\Delta J = 1.1 \pm 0.1 \,\mathrm{GPa^{-1}}$ und $\beta_{\mathrm{HN}} = 0.34 \pm 0.02$ für alle Temperaturen konstant gehalten wurden. Die gestrichelten Linien in (a) und (b) stellen alternative Fits anhand des CD-Ausdrucks von Gleichung (2.62) am Beispiel der 199 K- und 205 K-Spektren dar. Die durchgezogenen Linien in (c) wurden aus den Fit-Kurven über $G'' = J'' / (J'^2 + J''^2)$ berechnet.



Abbildung 5.30.: Frequenzabhängige Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der Komplianz sowie des Realteils der Schubmoduls (c) von Oxalin in Analogie zu Abbildung (5.29) (Supporting Information für Referenz [239]). Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) stellen simultane Fits von $J'(\nu)$ und $J''(\nu)$ mittels des CD-Ausdrucks von Gleichung (2.62) dar, wobei $J_{\infty} = 0.14 \pm 0.01 \,\mathrm{GPa^{-1}}, \,\Delta J = 1.4 \pm 0.1 \,\mathrm{GPa^{-1}}$ und $\beta_{\mathrm{HN}} = 0.36 \pm 0.03$, wie im Text erläutert, konstant gehaltenen wurden.

Die Spektren der dielektrischen Permittivität $\varepsilon(\nu)$ und der rheologischen Nachgiebigkeit $J(\nu)$ weisen ähnliche Features mit vergleichbaren Temperaturverläufen auf. Innerhalb des Auflösungsbereichs des verwendeten Rheometers ist der Realteil der Komplianz J' bei hohen (J_{∞}) und niedrigen Frequenzen $[J'(\nu \to 0) = J_s]$ jeweils konstant. Diese Plateaus sind durch eine Stufe der Höhe $\Delta J = J_s - J_{\infty}$ voneinander getrennt. Dabei lässt sich erkennen, dass die Relaxationszeiten τ_J , die sich aus dem Kehrwert der Frequenzen der Wendepunkte in $J'(\nu)$ ergeben, länger sind als die Relaxationszeiten $\tau_G = 1/2\pi\nu_{\text{Peak}}$, die sich aus den Peaks in G'' ergeben, was ein bekanntes Phänomen darstellt [336]. Sowohl bei Malin (Abbildung 5.29) als auch bei Oxalin (Abbildung 5.30) dominiert der Beitrag der stationären Fluidität $\sim F_0/\nu \sim 1/\nu\eta_0$ die Spektren der Verlustskomplianz J'', wodurch jegliche Peaks, welche die Relaxationsstufen in J' begleiten, vollständig überdeckt werden. Dieses Phänomen ähnelt den Verlustpeaks in ε'' , welche bei ausreichend hohen Leitfähikeitsbeiträgen ebenfalls überlagert werden (vgl. beispielsweise Abbildung 5.28).

Sowohl für Malin, als auch für Oxalin können die Scherdaten mit einem CD-Ausdruck von Gleichung (2.62) beschrieben werden. Die Fits werden dabei simultan an $J'(\nu)$ und $J''(\nu)$ durchgeführt, wobei lediglich die in Abbildungen 5.29 bzw. 5.30 durch offene Symbole dargestellten Datenpunkte herangezogen werden. Datenpunkte, die von der Auflösungsgrenze des Rheometers im Bereich geringer Drehmomente betroffen sind, werden in die Fits nicht miteinbezogen und sind in den entsprechenden Abbildungen durch Sterne gekennzeichnet. Anhand der so ermittelten Relaxationszeiten $\tau_{\rm J}$ und Verbreiterungsparameter $\beta_{\rm HN}$ können die mittleren Relaxationszeiten $\langle \tau_{\rm J} \rangle = \tau_{\rm J} \beta_{\rm HN}$ bestimmt werden (vgl. Kapitel 2.1.3).

Zunächst wurden die Spektren in den Abbildungen 5.29 und 5.30 mit freien Parametern angepasst, obwohl nur bei einigen Temperaturen vollständige J'-Relaxationsstufen sichtbar sind. Somit kann auf Basis dieser Auswertungsmethode nicht erwartet werden, dass für alle Temperaturen zuverlässige Parameter geliefert werden. Aus diesem Grund wurden in einem zweiten Ansatz J_{∞} , ΔJ und β_{HN} innerhalb von etwa $\pm 10 \%$ um ihren Mittelwert festgelegt. Wie in Abbildungen 5.29 und 5.30 mit durchgezogenen Linien dargestellt, beschreiben diese Fits



Abbildung 5.31.: Komplianz-Masterkurven der Real- (a) und Imaginäranteile (b) für Malin auf Grundlage der in Abbildung 5.29 erzeugten Spektren [239]. Die 208 K-Spektren dienten bei der Erzeugung der Masterkurven als Referenz. Die durchgezogenen Linien wurden mithilfe des CD-Ausdrucks von Gleichung (2.62) erzeugt.

die Daten sehr gut. Die Validität dieses Ansatzes wird durch die Erzeugung von Komplianz-Masterkurven am Beispiel von Malin überprüft. Diese werden durch Übereinanderlegen der Verlustfaktoren $\tan \delta = G''/G'$ der verschiedenen Temperaturen entlang der Frequenzrichtung erzeugt, wobei die 208 K-Spektren als Referenz herangezogen werden. In einem zweiten Schritt werden die übereinander geschobenen **J**-Spektren um einen kleinen vertikalen Anteil (±10%) angeglichen, so dass die Masterkurven in Abbildung 5.31 entstehen. Da mit diesem Verfah-

5. Ergebnisse und Diskussion

ren konsistente Komplianz-Masterkurven, gemäß dem Konzept der TTS erzeugt werden können, kann die Annahme, dass J_{∞} , ΔJ und $\beta_{\rm HN}$ näherungsweise temperaturunabhängig sind, als begründet angesehen werden. Zusätzlich wurden die dielektrischen Spektren von Malin mit einer CC-Funktion gefittet, so dass dieser Ansatz auch für die rheologischen Daten dieses DESs geprüft wurde. Wie jedoch in Abbildung 5.29 durch die gestrichelten Linien für zwei beispielhafte Temperaturen (199 und 205 K) dargestellt, liefert die CD-Funktion in diesem Fall eine durchweg bessere Beschreibung der rheologischen Daten.

5.4.3. Kopplung der Rotations- und Translationsdynamiken

Die Arrhenius-Darstellungen der Gleichstromleitfähigkeiten σ_{dc} (a) und der mittleren dipolaren Relaxationszeiten $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (b) aller drei untersuchten NADESs, die aus den Fits ihrer dielektrischen Spektren hervorgehen, werden in Abbildung 5.32 präsentiert. Dabei ist bemerkenswert, dass bei allen drei Carbonsäure-Systemen für beide Größen signifikante Abweichungen von einem einfachen, thermisch aktivierten Arrhenius-Verhalten erkennbar sind. Das charakteristische Super-Arrhenius-Verhalten ist ein typisches Merkmal glasbildender Flüssigkeiten [84, 241] und konnte bereits bei verschiedenen anderen DESs, wie auch in den vorherigen Kapiteln ausführlich diskutiert, beobachtet werden [42, 43, 199, 237, 238, 439, 491]. Zur Charakterisierung dieses Nicht-Arrhenius-artigen Einfrierens der molekularen und ionischen Bewegungen beim Abkühlen wird Angell's Version des empirischen VFT-Gesetzes (2.46) herangezogen. Die entsprechenden Fits, die als durchgezogene Linien in Abbildung 5.32 dargestellt sind, beschreiben die experimentellen Daten gut und ihre Parameter sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Glasübergangstemperaturen T_{g}^{DSC} von Oxalin, Malin und Phenylacelin wurden aus den DSC-Messungen (siehe Abbildung 5.25) mit 224, 199 bzw. 208 K bestimmt und unter der Annahme $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle (T_{g}^{\text{DSC}}) = 100 \,\text{s}$ ebenfalls in Abbildung 5.32 (b) aufgetragen. Während die extrapolierten VFT-Fits für Oxalin und Malin mit den $T_{\rm g}^{\rm DSC}\text{-}Werten$ übereinstimmen, treten für Phenylacelin signifikante Abweichungen auf. Ein alternativer VFT-Fit, der den Wert bei $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ mitberücksichtigt [gestrichelte Linie in Abbildung 5.32 (b)], zeigt jedoch, dass letzterer auch mit den dielektrischen Daten von Phenylacelin kompatibel ist.



Abbildung 5.32.: Arrhenius-Darstellung der Gleichstromleitfähigkeit (a) und der mittleren dipolaren α -Relaxationszeit (b), wie sie aus den Fits der dielektrischen Spektren für Malin, Oxalin und Phenylacelin erhalten wurden [239]. Die Sterne in (b) zeigen die jeweiligen Glasübergangstemperaturen $T_{\rm g}^{\rm DSC}$, die aus DSC-Messungen (siehe Abbildung 5.25) unter der Annahme von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle (T_{\rm g}^{\rm DSC}) = 100$ s ermittelt wurden. Die durchgezogenen Linien stellen VFT-Fits (2.46) mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten Parametern dar. Die gestrichelte Linie in (b) ist ein alternativer VFT-Fit von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ von Phenylacelin, der auch den DSC-Datenpunkt berücksichtigt. Der Einschub zeigt die mittleren dipolaren Relaxationszeiten der drei Carbonsäure-basierten DESs in einer Angell-Darstellung.

	q	$T_{\rm VF}~({\rm K})$	D_q	q_0
Oxalin	$\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$	121	34.6	$1.7\times10^{-16}\mathrm{s}$
	$\sigma_{ m dc}$	155	16.4	$5.3\times 10^{2}\Omega^{-1} \rm{cm}^{-1}$
	η	159	15.3	$3.9\times10^{-7}\mathrm{Pas}$
Malin	$\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$	164	6.5	$2.0\times10^{-11}\mathrm{s}$
	$\sigma_{ m dc}$	152	9.7	$3.2\times 10^{1}\Omega^{-1} \rm cm^{-1}$
	η	147	10.7	$3.7\times10^{-7}\mathrm{Pas}$
Phenylacelin	$\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$	142	19.0	$9.5\times10^{-16}\mathrm{s}$
	$\sigma_{ m dc}$	97	65.9	$1.3 \times 10^{10} \Omega^{-1} \mathrm{cm}^{-1}$

Tabelle 5.4.: Die Parameter, die aus den VFT-Fits (2.46) von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T)$, $\rho_{\rm dc}(T)$ und $\eta(T)$ für Oxalin, Malin und Phenylacelin erhalten wurden [239]. Für Phenylacelin sind die VFT-Parameter des Fits von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ unter Miteinbezug von $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ [gestrichelte Linie in Abbildung 5.32 (b)] dargestellt.

Ein Vergleich der mittleren dipolaren Relaxationszeiten der drei NADESs in Abbildung 5.32 (b) zeigt, dass sie unterschiedlich stark vom Arrhenius-Verhalten abweichen. Die Unterschiede zwischen den Systemen sind am deutlichsten im Angell-Diagramm (vgl. Kapitel 2.2.2) [283] zu erkennen, das im Einschub in Abbildung 5.32 dargestellt ist. Dabei wird deutlich, dass Malin am stärksten von einem Arrhenius-Verhalten abweicht. Der Fragilitätsindex m, der sich mit Gleichung (2.47) aus dem Stärkeparameter D_{τ} berechnen lässt, spiegelt diesen Trend wider. Mit einem Fragilitätsparameter von 107 fällt Malin in die Kategorie der fragilen glasbildenden Flüssigkeiten. Im Gegensatz dazu weisen Oxalin und Phenylacelin Fragilitätswerte von 33 bzw. 47 auf, was auf eine geringere Abweichung von einem rein thermisch aktivierten Verhalten hindeutet. Im Allgemeinen kann die Fragilität einer Flüssigkeit als ein Maß für die Komplexität ihrer Energielandschaft interpretiert werden [272]. Es ist bekannt, dass auf Carbonsäuren basierende DESs komplexe Wasserstoff-gebundene Molekül-Ionen-Strukturen bilden, wie für Malin [356, 357] und Mischungen aus ChCl und Oxalsäure [494, 495] berichtet wurde. Die Unterschiede in der Bildung supramolekularer Strukturen dürften für die drei untersuchten NADESs hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Fragilitäten

eine gewisse Rolle spielen. Darüber hinaus könnte die Anzahl der verschiedenen Konformere in den HBDs ein Schlüsselfaktor für die variierenden Fragilitäten sein. Eine höhere Anzahl an Isomere resultiert in einer höheren Anzahl möglicher lokaler Konfigurationen im Phasenraum, was zu einer komplexeren Energielandschaft führt. Diese These wird durch die vorliegenden experimentellen Ergebnisse gestützt, da bei den untersuchten Carbonsäuren eine unterschiedliche Anzahl von Konformeren vorliegt, wobei Malonsäure die meisten davon aufweist. [496–498].

Abbildung 5.32 (a) offenbart detaillierte Informationen über den Ionentransport der untersuchten NADESs. Die RT-Leitfähigkeit ist in Bezug auf die Anwendung die wichtigste Größe und liegt für Malin und Phenylacelin nahe am technisch relevanten Wert von $\sigma_{dc} > 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [11, 12, 499], während sie für Oxalin geringer ausfällt. Im Vergleich zu den in Referenz [353] aufgeführten Leitfähigkeiten liegen die hier ermittelten Werte allgemein niedriger, was sich durch Unterschiede in der Synthese erklären lässt. Die in Referenz [353] verwendete Heizmethode kann zur Bildung von Estern und Wasser führen [355, 435]. Insbesondere Letzteres kann die physikochemischen Eigenschaften von DESs erheblich beeinflussen [403, 407, 409, 500] und so beispielsweise die Gleichstromleitfähigkeit innerhalb des gesamten Temperaturbereichs erhöhen [439, 501, 502]. Aus diesem Grund wurde im vorliegenden Syntheseprozess eine Erwärmung so weit wie möglich vermieden, was zu einer geringeren intrinsischen Gleichstromleitfähigkeit der Proben führt.

Phenylacelin verfügt im Vergleich zu Oxalin über eine höhere Gleichstromfähigkeit im gesamten Temperaturbereich. Bei RT weist es zudem einen mit Malin vergleichbaren σ_{dc} -Wert auf. Zusätzlich verzeichnet Phenylacelin ein im Vergleich zu Malin höheres T_{VF}^{σ} , weshalb es bei tiefen Temperaturen über eine wesentlich geringere Gleichstromleitfähigkeit verfügt. Auch die Fragilität von Phenylacelin ist deutlich geringer als die von Malin, wodurch es eine schwächere Krümmung der $\sigma_{dc}(T)$ -Kurve in Abbildung 5.32 (a) aufweist. Dieser Umstand erklärt, warum beide Flüssigkeiten ähnliche RT-Gleichstromleitfähigkeiten aufweisen, obwohl ihre VF-Temperaturen unterschiedlich sind, und veranschaulicht, wie das Zusammenspiel von Parametern, die mit der Glasbildung bei niedrigen Temperaturen zusammenhängen, die physikalischen Eigenschaften von DESs selbst bei RT erheblich beeinflusst.

Anhand von Abbildung 5.32 lässt sich vermuten, dass die Gleichstromleitfähigkeit der drei untersuchten NADESs in etwa dem Temperaturverlauf der inversen mittleren Relaxationszeit folgt. Eben diese Beziehung wird unter anderem im folgenden Abschnitt im Detail untersucht. In Abbildungen 5.33 und 5.34 werden die dynamischen Größen, die in den vorherigen Kapiteln aus den Fits der dielektrischen und rheologischen Spektren für jedes der drei untersuchten NADESs ermittelt wurden $(\langle \tau_{\varepsilon} \rangle, \langle \tau_{J} \rangle, \rho_{dc} = 1/\sigma_{dc}, \eta)$, in einem gemeinsamen Arrhenius-Diagramm präsentiert. Um den direkten Vergleich der verschiedenen Größen zu erleichtern, deckt dabei jede Ordinate die gleiche Anzahl an Dekaden ab. Wie eingangs erwähnt, konnten für Phenylacelin keine mechanischen Daten ermittelt werden, weshalb diese auch in Abbildung 5.34 (b) fehlen. Zusätzlich sind die aus den in Abbildung 5.25 gezeigten DSC-Heizkurven abgeleiteten Glasübergangstemperaturen T_{g}^{DSC} enthalten, wobei die allgemeine Definition $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle (T_{g}^{\text{DSC}}) = 100 \,\text{s}$ vorausgesetzt wird. Die Ordinaten der drei Größen wurden in allen drei Abbildungen so angepasst, dass ihre für $T_{\rm g}$ erwarteten Werte, $\tau(T_{\rm g}) = 100 \,\mathrm{s}, \, \eta(T_{\rm g}) = 10^{12} \,\mathrm{Pa}\,\mathrm{s}$ und $\rho_{\rm dc}(T_{\rm g}) = 10^{15} \,\Omega\,\mathrm{cm}$, auf derselben Position der y-Achse angezeigt werden. So lassen sich die unterschiedlichen dynamischen Größen einer übersichtlichen Gegenüberstellung unterziehen und potenzielle Entkopplungseffekte analysieren. Für ρ_{dc} wird dabei ein Ansatz aus Referenz [503] verwendet: Unter der Annahme, dass die translatorische Bewegungsrate der Ladungsträger mit der Relaxationsfrequenz übereinstimmt, resultiert aus den SE- (2.24) und NE-Beziehungen (2.25) bei der Glasübergangstemperatur ein Gleichstromwiderstand von $\rho_{\rm dc}\approx 10^{15}\,\Omega\,{\rm cm}.$

Im Gegensatz zu $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$, das in Oxalin und Malin eine enge Übereinstimmung mit seinem erwarteten Wert bei $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ aufweist, erreichen $\langle \tau_{\rm J} \rangle$, $\rho_{\rm dc}$ und η diese in den beiden Systemen nicht. Dieses Ergebnis suggeriert, dass der mittels DSC detektierte Glasübergang in diesen Carbonsäure-basierten NADESs vorwiegend durch das Erstarren der dipolaren Komponenten bedingt ist. Diese Erkenntnis stimmt mit Beobachtungen in unterkühlten plastischen Kristallen überein [168, 504–506], in welchen lediglich Reorientierungsbewegungen möglich sind. Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei einigen herkömmlichen strukturellen Glasbildnern wie amorphem Ethanol [507, 508] nachgewiesen. Bei diesen Systemen wurde festgestellt, dass das Einfrieren der Rotationsfreiheitsgrade den Glasübergang dominiert und dass



Abbildung 5.33.: Arrhenius-Darstellung der mittleren dipolaren Relaxationszeit $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (Kreuze, linke Ordinate), des Gleichstromwiderstands $\rho_{\rm dc} = 1/\sigma_{\rm dc}$ (Kreise, rechte Ordinate), der mittleren strukturellen Relaxationszeit $\langle \tau_{\rm J} \rangle$ (Pluszeichen, linke Ordinate) sowie der Viskosität η (aufwärts gerichtete Dreiecke, rechte Ordinate), wie sie aus den Fits der dielektrischen und rheologischen Spektren für Malin erhalten wurden [239]. Die verschiedenen Ordinaten decken die gleiche Anzahl an Dekaden ab. Zusätzlich werden die Glasübergangstemperatur T_g^{DSC} (Stern), die aus der DSC-Messung (Abbildung 5.25) ermittelt wurde, und die Viskosität η_{Florindo} (abwärts gerichtete Dreiecke, rechte Ordinate) aus Referenz [355] gezeigt. Die Ordinaten der drei Größen wurden so angepasst, dass die für $T_{\rm g}$ erwarteten Werte ($\tau = 100 \, {\rm s}, \eta = 10^{12} \, {\rm Pa\, s}, \rho_{\rm dc} =$ $10^{15}\,\Omega\,\mathrm{cm}$) auf derselben Höhe liegen. Die durchgezogenen Linien stellen VFT-Fits (2.46) der jeweiligen Größen dar, deren Parameter in Tabelle 5.4 aufgeführt sind. Der VFT-Fit von η berücksichtigt die gezeigten Literaturdaten.

Fließprozesse nur eine untergeordnete Rolle spielen. Im Gegensatz zu $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ sind die anderen in Abbildungen 5.33 und 5.34 (a) gezeigten Größen auch gegenüber der Dynamik der unpolaren Komponenten der NADESs empfindlich. In Oxalin und Malin scheinen ihre Freiheitsgrade bei niedrigeren Temperaturen einzufrieren, allerdings mit begrenzter Beteiligung am "echten" Glasübergang, der mittels DSC erfasst werden kann. Bei Phenylacelin ist die Situation anders. Ein extrapolierter



Abbildung 5.34.: Arrhenius-Darstellungen verschiedener dynamischer Größen, die aus den Fits der dielektrischen und rheologischen Spektren sowie aus DSC-Messungen für Oxalin (a) und Phenylacelin (b) ermittelt wurden [239]. Die Skalierung der Ordinaten erfolgt analog zu Abbildung 5.33 und die durchgezogenen Linien sind VFT-Fits nach Gleichung (2.46). Während bei dem VFT-Fit der Viskosität in (a) auch die dargestellten $\eta_{\text{Florindo-Daten}}$ aus Referenz [355] miteinbezogen werden, handelt es sich bei der gestrichelten Linie in (b) um einen alternativen VFT-Fit von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ unter Einbezug der Annahme $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle (T_{g}^{\text{DSC}}) = 100 \, \text{s.}$

VFT-Fit des Gleichstromwiderstands entspricht im Rahmen experimenteller Ungenauigkeiten in etwa dem bei $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ erwarteten Wert von $10^{15}\,\Omega\,{\rm cm}$. Somit scheint die ionische Translationsdiffusion bei Phenylacelin enger mit dem Glasübergang verbunden zu sein als bei Oxalin und Malin.

Die Abbildungen 5.33 und 5.34 (a) liefern neben wertvollen Erkenntnissen zum Glasübergang von Oxalin und Malin auch Einblicke in ihre Translationsdynamiken. In beiden Systemen zeigt die aus der Komplianz abgeleitete, mittlere, strukturelle Relaxationszeit $\langle \tau_J \rangle$ eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$, weist aber zugleich deutlich kleinere Absolutwerte auf. Innerhalb der experimentellen Fehlertoleranz unterscheiden sich die beiden Zeitskalen für Oxalin stets um ~ 1.2 Dekaden, was auch aus der Temperaturunabhängigkeit des Ent-



Abbildung 5.35.: Entkopplungsindices von Oxalin und Malin [239].

kopplungsindex log ($\langle \tau_{\varepsilon} \rangle / \langle \tau_{J} \rangle$) ersichtlich ist. Dieser ähnelt anderweitig publizierten Vergleichsgrößen [509–511] und wird in Abbildung 5.35 in Arrhenius-Darstellung für Oxalin und Malin präsentiert. Bei Malin steigt der Entkopplungsindex mit sinkender Temperatur deutlich an. Diese Erkenntnis unterstreicht das schnellere Einfrieren der Rotationsbewegungen der dipolaren Spezies von Malin im Vergleich zur allmählicheren Verlangsamung der gesamten Strömungsdynamik der Flüssigkeit, die durch $\langle \tau_{J} \rangle$ widergegeben wird. Der Unterschied in absoluten τ -Werten kann auf die unterschiedlichen Komponenten zurückgeführt werden, die mit verschiedenen Messverfahren untersucht werden: Während die DS ausschließlich die Dynamik der großen, dipolaren Komponenten der NADESs erfasst, nehmen rheologische Verfahren auch die Dynamik der kleineren und, wie ein Vergleich von Ergebnissen aus der ³⁵Cl- und ²H-Kernspinresonanz zeigt, schnelleren [306, 481] Chlorid-Anionen wahr, was zu kürzeren mittleren Relaxationszeiten bei $\langle \tau_{J} \rangle$ führt. Mithilfe der Kernspinresonanzspektroskopie kann auch die Rotationsdynamik [475, 482] der HBA- und HBD-Komponenten selektiv erfasst werden. Bei mehreren DESs, darunter Ethalin und Relin, konnte so gezeigt werden, dass die dielektrischen Relaxationszeiten mit denen der HBDs in den jeweiligen eutektischen Gemischen kompatibel sind [512]. Inwieweit dies auch für die hier untersuchten Systeme zutrifft, bleibt in zukünftigen Untersuchungen zu klären.

Die Viskosität wird durch dieselbe Dynamik wie die Scherspannungsrelaxation gesteuert, was durch die äquivalenten Temperaturabhängigkeiten von $\langle \tau_{\rm J} \rangle$ und η im rheologisch erfassten Temperaturbereich für Oxalin und Malin [Abbildungen 5.33 und 5.34 (a)] bestätigt werden kann. Eine detailliertere Evaluation der strukturellen Dynamik kann durch den Einbezug von Hochtemperatur-Viskositätsdaten aus Referenz [355] erzielt werden. In der Tat ändert sich für Oxalin der Unterschied zwischen $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle(T)$ und $\eta(T)$ in Abhängigkeit von der Temperatur, wenn ein erweiterter Temperaturbereich wie in Abbildung5.34 (a) betrachtet wird. Das temperaturabhängige Verhalten steht im Gegensatz zu der konstanten Entkopplung zwischen $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und $\langle \tau_{J} \rangle$, welche jedoch lediglich für den Niedertemperaturbereich in Abbildung 5.35 zu erkennen ist. Wie aus Tabelle 5.4 hervorgeht, unterscheiden sich die auf $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ bezogenen Stärkeparameter D_q und Divergenztemperaturen $T_{\rm VF}^q$ tatsächlich erheblich von den auf η bezogenen, was auf eine nur begrenzte Korrelation zwischen rotatorischer dipolarer und vorwiegend translatorischer Strukturdynamik hinweist. Eine ähnliche dynamische Entkopplung ist für Malin in der Nähe von $T_{\rm g}$ erkennbar (Abbildung 5.33 und 5.35). Wie beispielsweise in Referenz [43] diskutiert, impliziert die DSE-Gleichung (2.29) im Wesentlichen die Proportionalität $\tau_{\varepsilon} \sim \eta$. Allerdings wird, genau wie bei den vorliegenden NADESS, in unterkühlten Flüssigkeiten in der Nähe von $T_{\rm g}$ häufig ein Zusammenbruch dieser Beziehung beobachtet, was als inhärentes Merkmal der flüssigen Phase angenommen wird [160, 161, 299, 301, 513–516].

Bemerkenswert ist, dass sich die beiden η -Datensätze für Oxalin aufgrund ihrer leicht unterschiedlichen Krümmungen nicht exakt zusammenbringen lassen [Abbildung 5.34 (a)]. Insbesondere im Hochtemperaturbereich ist diese Diskrepanz im Vergleich zum VFT-Fit beider Datensätze deutlich zu erkennen. Die geringfügige, aber eindeutige Inkonsistenz weist vermutlich auf leicht unterschiedliche Wasserkonzentrationen in den Proben hin. Im Allgemeinen hat die Präsenz von Wasser in DESs einen wesentlichen Einfluss auf ihre physikochemischen Eigenschaften, darunter auch auf ihre Viskosität [355, 361, 439, 502, 517, 518]. Im vorliegenden Fall scheinen die Unterschiede zwischen den Datensätzen jedoch im verträglichen Rahmen zu liegen.

Schließlich erfolgt eine Auswertung des Gleichstromwiderstands mit dem Ziel, die translatorische Ionenbewegung der NADESs zu charakterisieren. Wie den Abbildungen 5.33 und 5.34 (a) zu entnehmen ist, zeigt die Temperaturabhängigkeit von σ_{dc} in Malin und Oxalin über den gesamten beobachteten Temperaturbereich eine gute Ubereinstimmung mit dem Temperaturprofil von η , sodass ihre VFT-Parameter ähnlich sind (siehe Tabelle 5.4). Die Beziehung zwischen der ionischen und der strukturellen Transportdynamik wird in Abbildung 5.36 anhand eines Walden-Diagramms der molaren Leitfähigkeit $\Lambda = \sigma_{\rm dc}/c_{\rm ion}$ gegen die inverse Scherviskosität η^{-1} (vgl. Kapitel 2.1.4) [131, 402] untersucht. Die molare Ionenkonzentration $c_{\rm ion} = n_{\rm ion} \rho / m$ ergibt sich dabei aus der Stoffmenge der Ionen $n_{\rm ion}$ und der Dichte der Lösung ρ . Unter Berücksichtigung des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten der untersuchten NADESs variiert die Dichte im untersuchten Temperaturbereich lediglich um etwa 4% [367], weshalb die Ionenkonzentration in guter Näherung anhand von bei 25 °C ermittelten Dichten aus Referenz [109] bestimmt wird. In Ergänzung zu den Carbonsäure-basierten NADESs werden in Abbildung 5.36 auch Daten zu Glycelin, Ethalin und Relin präsentiert, welche Referenz [43] entrommen sind.

Im Prinzip sollte die Walden-Regel $\Lambda \eta = \text{const.} (2.27)$ für DESs gelten, da sie ursprünglich für Lösungen von Ionen in einer polaren Flüssigkeit formuliert wurde [130]. Abbildung 5.36 zeigt jedoch, dass die molare Leitfähigkeit für Oxalin und Malin besser durch die fraktionelle Walden-Regel $\Lambda \eta^{\xi} = \text{const.} (2.28)$ beschrieben werden kann. Mit einer Steigung von $\xi = 0.94$ weicht Oxalin nur geringfügig von der Walden-Regel ab und kann nach wie vor als einigermaßen guter Walden-Elektrolyt angesehen werden [135]. Somit haben die Fragilität und die Glasübergangstemperatur, welche die Viskosität bestimmen, einen direkten Einfluss auf die Leitfähigkeit von Oxalin, selbst bei RT, was einen häufig vernachlässigten Aspekt glasbildender



Abbildung 5.36.: Walden-Darstellung, welche die molare Leitfähigkeit $\Lambda = \sigma_{\rm dc}/c_{\rm ion}$ in doppelt-logarithmischer Darstellung gegen die Fluidität η^{-1} für Oxalin und Malin [239] (gefüllte Symbole) im Vergleich zu Glycelin, Ethalin und Relin (offene Symbole) aus Referenz [43] zeigt [239]. Die Viskositäten wurden bei den Temperaturen, für die Leitfähigkeitsdaten verfügbar sind, durch eine B-Spline-Interpolation von η (1000/T) bestimmt. Zur Berechnung der Ionenkonzentration $c_{\rm ion} = n_{\rm ion} \rho/m$ der jeweiligen NADESs wurden die in Referenz [109] bei 25 °C ermittelten Dichten ρ verwendet. Die durchgezogenen Linien, mit einer Steigung von $\xi = 0.94$ bzw. 1.19, zeigen Fits mit der fraktionellen Walden-Regel (2.28) für Oxalin und Malin. Die gestrichelte Linie zeigt ein ideales Walden-Verhalten mit $\xi = 1$.

Ionenleiter darstellt. Oxalin weicht etwas stärker vom idealen Walden-Verhalten ab als Ethalin und Glycelin, die in Abbildung 5.36 (gestrichelte Linie) eine Steigung von eins aufweisen [43]. Seine etwas geringere molare Leitfähigkeit bei einer gegebenen Viskosität kann auf die starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cl⁻ und den Oxalsäuremolekülen zurückgeführt werden, was zu einer verringerten Mobilität des Anions [495] sowie zu einem ausgeprägteren Ladungstransfer zwischen den Ionen und dem HBD führt [494], was dazu führt, dass eine Teilladung des Ions auf das HBD übergeht. Obwohl eine ähnliche Situation für Malin erwartet werden kann, zeigt sich für dieses NADES eine klare super-lineare Abhängigkeit mit $\xi = 1.19$. Im Gegensatz zu Relin [43] sowie einer Reihe anderer DESs [519], die ebenfalls eine nicht-triviale Beziehung zwischen Ionenmobilität und Viskosität aufweisen, zeigt Malin im hochviskosen Bereich des Walden-Diagramms eine Steigung von mehr als eins. Generell stellen die Entkopplung von Translations- und Rotationsdynamiken sowie ein Abweichung von der SE-Beziehung (2.24) nahe $T_{\rm g}$ bekannte Phänomene für glasbildende Materialien dar [511, 513–515, 520–523].

Des Weiteren wird der Gleichstromwiderstand im Vergleich zur mittleren dipolaren Relaxationszeit für die untersuchten NADESs in doppelt-logarithmischer Darstellung in Abbildung 5.37 präsentiert. Dabei werden die Daten der vorliegenden Systeme erneut zu denen der DESs aus Referenz [43] in Beziehung gesetzt. Interessanterweise weist Oxalin den niedrigsten Gleichstromwiderstand und damit die höchste Gleichstromleitfähigkeit für eine gegebene dipolare Relaxationszeit auf. Wie aus Abbildung 5.32 (a) hervorgeht, ist diese Eigenschaft jedoch nicht auf eine außergewöhnlich hohe Ionenleitfähigkeit, sondern vielmehr auf eine außergewöhnlich langsame Rotation der Dipole zurückzuführen. Wie aus einem linearen Fit mit Steigung eins der jeweiligen logarithmischen Größen hervorgeht, lässt sich für Oxalin eine direkte Proportionalität zwischen dem ionischen Ladungstransport und der dipolaren Reorientierungsdynamik gemäß der DSE-Beziehung (2.31) feststellen. Angesichts der nur geringfügigen Abweichungen von Oxalin von der Walden-Regel (siehe Abbildung 5.36) wird die Translationsdynamik der Ionen in diesem NADES somit hauptsächlich durch die Viskosität bestimmt und nicht unmittelbar über die Rotationsdynamik der Dipole gesteuert, wie es im Modell zum Drehtürmechanismus angenommen wird [11, 42, 173, 176]. Die hier offenbarte direkte Proportionalität $\rho_{\rm dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ ist auf eine indirekte Kopplung beider Größen über die Viskosität zurückzuführen und deckt sich mit früheren Beobachtungen zum Verhalten von Ethalin und Glycelin [43, 512].

Für Malin und Phenylacelin ist die Situation dagegen komplizierter. In Abbildung 5.37 lässt sich ihre Beziehung zwischen dem Gleichstromwiderstand und der dipolaren Relaxationszeit jeweils durch ein Potenzgesetz $\rho_{dc} \sim \langle \tau \rangle^{\xi}$ mit $\xi = 0.89$



Abbildung 5.37.: Gleichstromwiderstand ρ_{dc} in Abhängigkeit von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ für Oxalin, Malin und Phenylacelin [239] (gefüllte Symbole) verglichen mit den drei Referenzsystemen Glycelin, Ethalin und Relin (offene Symbole) aus Referenz [43]. Die durchgezogenen Linien zeigen, dass der Gleichstromwiderstand der untersuchten Elektrolyte durch das Potenzgesetz $\rho_{dc} \sim \langle \tau_{\varepsilon} \rangle^{\xi}$ mit $\xi = 0.89$ (Malin) bzw. 1.09 (Phenylacelin) beschrieben werden kann. Für Oxalin ergibt sich eine direkte Proportionalität mit $\xi = 1$.

bzw. $\xi = 1.09$ beschreiben. Für $\xi < 1$ wird dieser Zusammenhang als fraktionelle DSE-Beziehung bezeichnet und konnte bereits in verschiedenen Glasbildner detektiert werden [162, 164, 524]. Ein Exponent $\xi \neq 1$ deutet auf eine Entkopplung der ionischen Translations- und der dipolaren Rotationsdynamik hin. Wenn man bei hohen Temperaturen von einer vollständigen Kopplung ausgeht, deutet ein Exponent $\xi < 1$, wie er für Malin und Relin [43] sowie für die meisten in dieser Arbeit untersuchten DESs festgestellt wurde, auf eine Erhöhung der Ionenleitfähigkeit für eine gegebene Relaxationszeit im Vergleich zu Elektrolyten hin, bei denen beide Größen vollständig gekoppelt sind. Eine solche Verbesserung sollte nicht mit einer Zunahme von σ_{dc} bei einer bestimmten Temperatur verwechselt werden. Ein Exponent $\xi > 1$, wie er für Phenylacelin gefunden wurde, beschreibt den gegenteiligen Effekt.



Abbildung 5.38.: Doppelt-logarithmische Darstellung der mittleren dipolaren Relaxationszeit $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ in Abhängigkeit von der Viskosität η für Oxalin und Malin (gefüllte Symbole) im Vergleich zu Glycelin, Ethalin und Relin aus Referenz [43] (offene Symbole). Analog zu Abbildung 5.36 wurden die Viskositätsdaten bei den Temperaturen, für die Relaxationsdaten verfügbar sind, durch eine B-Spline-Interpolation von $\eta (1000/T)$ bestimmt. Die durchgezogenen Linien stellen lineare Fits der Oxalin- und Malindaten mit Steigung $\xi = 0.90$ bzw. 1.46 gemäß dem Potenzgesetz $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle \sim \eta^{\xi}$ dar. Die gestrichelte Linie entspricht einer direkten Proportionalität der beiden Größen ($\xi = 1$) gemäß der DSE-Gleichung (2.29) und beschreibt die Datensätze von Glycelin, Ethalin und Relin.

Nach aktuellem Kenntnisstand existiert in der Literatur zu DESs bislang lediglich ein Beispiel, bei dem ein ähnliches Verhalten beobachtet werden konnte [491]. Es steht außer Zweifel, dass die Entkopplung der beiden Dynamiken die Ionenleitfähigkeit in beiden Systemen beeinflusst, wenngleich auf unterschiedliche Weise.

Abschließend wird in Abbildung 5.38 die Beziehung zwischen der mittleren dipolaren Relaxationszeit und der Viskosität untersucht. Während für die ChCl-basierten DESs aus Referenz [43] die Beziehung zwischen $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und η einer direkten Propor-

tionalität gemäß der DSE-Gleichung (2.29) folgt und in Abbildung 5.38 durch eine gestrichelte Linie mit Steigung eins beschrieben werden kann, weichen sowohl Oxalin als auch Malin von diesem Verhalten ab. Wie viele andere glasbildende Flüssigkeiten [514, 522, 525] folgt auch Oxalin ($\xi = 0.90$) der fraktionellen DSE-Gleichung $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle \sim \eta^{\xi}$ mit $\xi < 1$. Für Oxalin ist die Entkopplung der dipolaren Rotations- und der strukturellen Translationsdynamik bereits durch leicht unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten von $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und η in Abbildung 5.34 (a) angedeutet, die sich in jeweils unterschiedlichen VFT-Parameter (Tabelle 5.4) widerspiegelt. Diese Entkopplung ist allerdings, wie am Wert von ξ zu erkennen ist, relativ schwach ausgeprägt, was konsistent mit der ausgeprägten Kopplung der anderen in diesem Kapitel untersuchten Dynamiken von Oxalin ist. Im Gegensatz dazu lassen sich die Malindaten in Abbildung 5.38 mit einem linearen Fit mit Steigung $\xi = 1.46$ charakterisieren. Wie bereits der mit sinkender Temperatur ansteigende Entkopplungsindex $\log(\langle \tau_{\varepsilon} \rangle / \langle \tau_{J} \rangle)$ in Abbildung 5.35 zeigt, existiert in Malin im untersuchten Temperaturbereich eine Entkopplung zwischen der dipolaren Rotations- und der strukturellen Translationsdynamik, die sich auch in Abbildung 5.38 durch eine Steigung $\xi > 1$ äußert. Nahe $T_{\rm g}$ nimmt die Relaxationszeit der großen, dipolaren Entitäten in Malin somit, verglichen mit dem vollständig gekoppelten Fall, deutlich stärker zu als die Viskosität des gesamten Systems, welche auch die Bewegung der kleineren und mobileren Cl-Anionen mitberücksichtigt. Somit scheint auch in Malin der Drehtürmechanismus nicht die entscheidende Rolle beim Ionentransport zu spielen, sondern vielmehr die Zugänglichkeit von Diffusionspfaden. In diesem Kontext lassen sich in Malin die großen Malonsäuremoleküle und Cholinkationen als Treiber des Glasübergangs bestätigen, deren rotatorische Dynamik, die durch die dipolare Relaxationszeit quantifiziert wird, als einzige der untersuchten Dynamiken die erwartete Verlangsamung bei $T_{\rm g}^{\rm DSC}$ in Abbildung 5.34(a) erreicht.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine detaillierte dielektrische Charakterisierung verschiedener DESs, einer neuartige Materialklasse mit vielversprechenden Anwendungen als Elektrolyte, durchgeführt. Die Untersuchungen umfassen einen breiten Temperatur- und Frequenzbereich und ermöglichen die Beobachtung der Rotationsdynamik molekularer Dipole, der Translationsdynamik von Ionen sowie deren Wechselwirkung, von der niederviskosen flüssigen Phase um RT bis zum unterkühlten flüssigen, amorphen Zustand nahe der Glasübergangstemperatur T_g . Ergänzende DSC- sowie rheologische Messungen ermöglichen die Glasübergangstemperatur sowie mechanische Eigenschaften zu erfassen, die Aufschluss über die strukturelle Variation des Systems in Abhängigkeit von der Temperatur und Frequenz geben. Durch den Vergleich mit den mittels dielektrischer Spektroskopie ermittelten Messgrößen wurden Entkopplungseffekte zwischen verschiedenen Dynamiken aufgedeckt, die als Grundlage für zukünftige Opimierungsstrategien der Ionenleitfähigkeit von DESs dienen können.

Sowohl die dielektrischen als auch die rheologischen Daten wurden mithilfe der DRC-Ersatzschaltbildanalyse ausgewertet. Während die rheologischen Daten oberhalb des Frequenzbereichs, der durch die Auflösungsgrenze des Rheometers beeinträchtigt ist, adäquat charakterisiert werden können, ermöglicht der DRC-Ansatz eine Modellierung der gesamten dielektrischen Spektren, einschließlich der starken nicht intrinsischen Elektrodeneffekte. Auf diese Weise konnten für alle untersuchten DESs sowohl die Gleitstromleitfähigkeit als auch die Relaxationszeit des intrinsischen Relaxationsprozesses, der in dielektrischen Spektren in erster Linie auf die Rotation der dipolaren HBD-Moleküle zurückzuführen ist, in Abhängigkeit von der Temperatur charakterisiert werden. Letzteres geht aus einem Vergleich der dielektrischen DES-Daten mit denen der reinen HBDs hervor und wird durch die Ergebnisse alternativer Auswertungsmethoden, wie dem RBM und dem Modulusformalismus, am Beispiel von Lithiumsalz-basierten DESs bestätigt. Anhand der rheologischen Spektren konnte für die DESs, an denen mechanische Messungen durchgeführt wurden, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sowie der strukturellen Relaxationszeit ermittelt werden.

Beim Abkühlen offenbart der dipolare Relaxationsprozess sämtlicher untersuchter Systeme die typischen Merkmale eines glasigen Erstarrens. Die vorangehende Unterkühlung der Flüssigkeiten manifestiert sich in einer Verbreiterung des entsprechenden Relaxationsfeatures im dielektrischen Spektrum, was auf eine Verteilung der Relaxationszeiten aufgrund molekularer Heterogenitäten hindeutet. Zudem zeigt sich eine signifikante Nicht-Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten, welche auch in den ionischen und strukturellen Translationsdynamiken nachgewiesen und durch die VFT-Formel beschrieben werden konnte. Der Übergang in die Glasphase, der durch DSC-Messungen bestätigt wurde, beeinflusst sowohl rotatorische als auch translatorische Dynamiken maßgeblich und scheint ein charakteristisches Merkmal von DESs zu sein. Die Unterschiede in den Gleitstromleitfähigkeiten der DESs lassen sich somit primär, auch bei RT, auf ihre Glasparameter zurückführen.

Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor auf die ionische Gleichstromleitfähigkeit von DESs ist ihre spezifische chemische Zusammensetzung und die daraus resultierenden unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen ihren partikulären Komponenten. So weisen alle drei untersuchten Lithiumsalz-basierten DESs, LiOTf/EG. LiOTf/gly und LiTFSI/ urea, geringere Gleichstromleitfähigkeiten und höhere dipolare Relaxationszeiten auf als vergleichbare Cholinchlorid-basierte Systeme mit denselben HBDs. Das höhere Ionenpotential der Lithiumkationen stabilisiert das strukturelle Netzwerk der Lithiumsalz-DESs wesentlich stärker, was zu einer signifikanten Verlangsamung der beobachteten Dynamiken führt und in höheren Glasübergangstemperaturen resultiert. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei LiCl-angereicherten Proben des DES Glycelin sowie ZnCl₂/EG-Gemischen mit einem verglichen zur eutektischen Zusammensetzung Überschuss an Zinkchlorid beobachtet werden, wobei die Ausprägung dieses Effekts mit steigendem Salzüberschuss zunimmt. Des Weiteren zeigt sich an Untersuchungen der ChCl-basierten DESs Oxalin, Malin und Phenylacelin, dass neben der Wahl des Salzes auch das HBD einen wesentlichen Einfluss auf die molekularen und ionischen Dynamiken von DESs hat. Die Variation

ihrer translatorischen und rotatorischen Dynamiken lassen sich erneut auf unterschiedliche Glasparameter zurückführen, die wiederum von der Komplexität und Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen abhängen. Ein detailliertes Verständnis der unterschiedlichen interpartikulären Wechselwirkungen, beispielsweise durch zukünftige NMR-Untersuchungen, ist unerlässlich, um Salz-HBD-Kombinationen mit optimierter Gleitstromleitfähigkeit zu identifizieren.

Schließlich konnten für die meisten der untersuchten DES-Systeme Entkopplungen zwischen den verschiedenen dynamischen Prozessen festgestellt werden. Diese Entkopplungseffekte fallen je nach spezifischem DES unterschiedlich stark aus, verstärken sich jedoch im Allgemeinen bei sinkenden Temperaturen, insbesondere in der Nähe der Glasübergangstemperatur. Dabei wurde primär das Kopplungsverhalten von Ionentranslation und Dipolrotation untersucht. Für das DES ZnCl₂/EG konnte eine vollständige Kopplung dieser beiden Dynamiken gemäß der DSE-Beziehung $\rho_{\rm dc} \sim \tau_{\rm rot}$ nachgewiesen werden, so dass die Ionenleitfähigkeit in diesem kanonischen Elektrolyt, wie für viele klassische ionische Flüssigkeiten, direkt durch die Viskosität bestimmt wird. In den Lithiumsalz-basierten DESs, den mit LiCl angereicherten Glycelin-Proben sowie dem ZnCl₂/EG-Gemisch mit Salzüberschuss zeigte sich hingegen ein zunehmender Entkopplungseffekt bei sinkenden Temperaturen, der mit einem fraktionellen Potenzgesetz $\rho_{\rm dc} \sim \tau_{\rm rot}^{\xi}$ charakterisiert werden kann. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass die Ionenbeweglichkeit in diesen Gemischen überproportional zur molekularen Relaxationszeit verbessert wird. Diese Entkopplung nimmt mit wachsender Abweichung von der eutektischen Zusammensetzung zu und lässt sich nicht durch einen Drehtürmechanismus erklären, bei dem die Ionentranslation durch das frei werdende Volumen rotierender Moleküle bedingt ist. Eine mögliche Ursache für die erhöhte Ionenleitfähigkeit könnte in der erleichterten Diffusion der kleinen Metallionen liegen, die durch das Auffinden von Diffusionspfaden im ansonsten höherviskosen Medium begünstigt wird. Für die Carbonsäure-basierten DESs, an denen ergänzende rheologische Untersuchungen durchgeführt wurden, konnten komplexere stark materialabhängige Beziehungen zwischen den untersuchten Dynamiken festgestellt werden. Während Oxalin eine nahezu vollständige Kopplung zwischen der ionischen Translation, der strukturellen Translation und der dipolaren Rotation zeigt, wurden für Malin und Phenylacelin deutliche Ab-

6. Zusammenfassung

weichungen von der Walden-Regel $\Lambda \eta = \text{const.}$ und der DSE-Gleichung $\eta \sim T \tau_{\text{rot}}$ bzw. der DSE-Beziehung nachgewiesen. Diese Abweichungen konnten ebenfalls durch fraktionelle Erweiterungen der entsprechenden Gleichungen beschrieben werden. Interessanterweise beeinflusst die Entkopplung der Ionentranslation von der Dipolrotation in Malin und Phenylacelin die Dynamiken auf unterschiedliche Weise. Für ein detailliertes Verständnis der unterschiedlichen Entkopplungsphänomene auf molekularer Ebene sind zukünftige NMR-Untersuchungen unerlässlich.

Abschließend lässt sich festhalten, dass die glasbildenden Eigenschaften von DESs eine zentrale Rolle für deren Ionenleitfähigkeit spielen, da sie die rotatorischen und translatorischen Dynamiken seiner molekularen und ionischen Bestandteile über den gesamten Temperaturbereich hinweg maßgeblich beeinflussen. Die in dieser Arbeit beobachteten Entkopplungseffekte, insbesondere zwischen der Ionentranslation und der Dipolrotation, eröffnen vielversprechende Ansätze zur gezielten Optimierung der Ionenleitfähigkeit von DESs. Die gewonnenen Erkenntnisse bilden somit eine solide Grundlage, um optimierte Kombinationen von Salzen und HBDs mit spezifischen physikochemischen Eigenschaften zu identifizieren und leistungsfähigere Elektrolyte für zukünftige Energiespeicher zu entwickeln.
A. Anhang

A.1. Dielektrische und rheologische Untersuchungen von Malin in Abhängigkeit von der Zeit

Um einen möglichen Einfluss einer graduellen Degradierung der untersuchten Carbonsäure-basierten NADESs durch einen Veresterungsprozess, wie er in Referenzen [355, 434, 435] beschrieben wird, auf ihre dielektrischen und rheologischen Eigenschaften zu charakterisieren, wurden entsprechende Untersuchungen in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel von Malin durchgeführt. Zusätzlich zu den DS- und RS-Untersuchungen direkt nach der Synthese (siehe Abbildungen 5.26 und 5.29), wurden die dielektrischen und rheologischen Spektren von Malin auch jeweils sieben und 28 Tage nach der Synthese ausführlich analysiert. Die auf diese Art erhaltenen dielektrischen Spektren sind in Abbildungen A.1 und A.2 präsentiert und mit Hilfe der Ersatzschaltbildanalyse (vgl. Kapitel 2.1.5) charakterisiert worden. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen entsprechen eben diesen Fits. Die entsprechenden rheologischen Daten sind als Verlustmodulspektren in Abbildung A.3 dargestellt. Zur raschen Abschätzung der strukturellen Relaxationszeiten $\tau_{\rm G}$ wurden diese über die spektralen Positionen der Verlustmodulpeaks $\nu_{\rm Peak}$ mittels $\tau_{\rm G} = 1/2\pi\nu_{\rm Peak}$ bestimmt.

Die so bestimmten Gleichstromleitfähigkeiten (a) und Relaxationszeiten (b) sind in einer Arrhenius-Darstellung in Abbildung A.4 aufgetragen. Besonders auffällig ist der Unterschied zwischen $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ und τ_{G} . Dieser ist darauf zurückzuführen, dass die komplexe Komplianz und nicht der komplexe Schubmodul das mechanische Pendant zur komplexen dielektrischen Permittivität darstellt. Analog zu mit DS detektierten Relaxationsphänomenen weisen mittels rheologischer Messmethoden detektierte Relaxationen eine kürzere Relaxationszeit in der Modulus-Darstellung als in der Komplianz-Darstellung auf [336]. Des Weiteren lässt sich für jede der drei Kenngrößen eine gewisse, im Vergleich zu Messungen zu einem anderen



Abbildung A.1.: Frequenzabhängige Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der komplexen Permittivität sowie des Realteils der Leitfähigkeit (c) von Malin analog zu Abbildung 5.26, jedoch 7 Tage nach der Synthese. Die ε' -Spektren sind vergrößerte Ansichten, in denen die intrinsischen Relaxationsstufen stärker hervorgehoben sind. Die durchgezogenen Linien in (a) und (b) sind simultane Fits von $\varepsilon'(\nu)$ und $\varepsilon''(\nu)$ mittels der Ersatzschaltbildanalyse, aus denen die Linien in (c) mit Gleichung (2.32) berechnet wurden.



Abbildung A.2.: Frequenzabhängige Darstellung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der komplexen Permittivität sowie des Realteils der Leitfähigkeit (c) von Malin analog zu Abbildung A.1, jedoch 28 Tage nach der Synthese.

Zeitpunkt, relative Variation erkennen, die jedoch nicht systematischer Natur ist und durch leichte Unterschiede in den experimentellen Aufbauten, wie die Position des Temperatursensors oder den Füllstand des Kondensators, etc., erklärt werden



Abbildung A.3.: Frequenzabhängige Darstellung der Verlustmodulspektren $G''(\nu)$ von Malin direkt nach der Synthese (a), sieben Tage nach der Synthese (b) sowie 28 Tage nach der Synthese (c) in einem Temperaturbereich zwischen 199 und 203 K.

kann. Infolgedessen kann gefolgert werden, dass Malin, stellvertretend für die in Kapitel 5.4 untersuchten NADESs, innerhalb des untersuchten Zeitraums als chemisch beständig betrachtet werden kann, da sich die generelle Temperaturabhängigkeit der dielektrischen und rheologischen Größen kaum verändert.



Abbildung A.4.: Arrhenius-Darstellung der Gleichstromleitfähigkeiten (a) sowie der mittleren dipolaren α -Relaxationszeiten $\langle \tau_{\varepsilon} \rangle$ (leere Symbole) und der geschätzten strukturellen Relaxationszeiten $\tau_{\rm G}$ (gefüllte Symbole) (b) von Malin, wie sie aus den Fits der Permittivitätsspektren $\varepsilon(\nu)$ in Abbildungen 5.26, A.1 und A.2 bzw. anhand der abgelesenen Peakpositionen $\nu_{\rm Peak} = 1/2\pi\tau_{\rm G}$ in den Verlustmodulspektren $G''(\nu)$ in Abbildung A.3 bestimmt werden konnten (Supporting Information für Referenz [239]). Die dargestellten Daten basieren auf Spektren, welche direkt nach der Synthese (Kreise), sieben Tage nach der Synthese (Dreiecke) sowie 28 Tage nach der Synthese (Quadrate) erhoben wurden.

A.2. Rheologische Spektren von Phenylacelin

Abbildung A.5 stellt ein beispielhaftes J-Spektrum der nicht-stationären Phenylaclin-Probe in einem Temperaturbereich zwischen 207 und 223 K dar. Da in $J'(\nu)$ jedoch keine intrinsische Relaxationsstufe eindeutig zu erkennen ist und zudem nicht stationär ist, lässt sich keine qualitative Analyse der rheologischen Spektren durchführen.



Abbildung A.5.: Frequenzabhängige Auftragung des Real- (a) und Imaginärteils (b) der komplexen Komplianz von Phenylacelin. Die J'-Spektren sind vergrößert dargestellt, um mögliche intrinsische Relaxationsstufen stärker hervorzuheben.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Institute, *Statistical Review of World Energy 2024*, www.energyinst.org/ statistical-review, aufgerufen am 14.10.2024.
- [2] S. Teske, Achieving the Paris Climate Agreement Goals: Global and Regional 100% Renewable Energy Scenarios with Non-energy GHG Pathways for + 1.5 °C and + 2 °C (Springer, Cham, 2019).
- [3] M. Ram, D. Bogdanov, A. Aghahosseini, A. Gulagi, A. S. Oyewo, M. Child, U. Caldera, K. Sadovskaia, F. J. F. Orozco, L. Noel, M. Fasihi, S. Khalili und H.-J. Fell, *Global Energy System based on 100 % Renewable Energy: Energy Transition in Europe Across Power, Heat, Transport and Desalination Sectors*, Techn. Ber. 89 (LUT University und Energy Watch Group, Lappeenranta, Berlin, 2018).
- [4] M. Z. Jacobson, M. A. Delucchi, M. A. Cameron und B. V. Mathiesen, "Matching demand with supply at low cost in 139 countries among 20 world regions with 100% intermittent wind, water, and sunlight (WWS) for all purposes", Renew. Energy 123, 236–248 (2018).
- [5] S. Peter, "Modellierung einer vollständig auf erneuerbaren Energien basierenden Stromerzeugung im Jahr 2050 in autarken, dezentralen Strukturen", Clim. Change 14 (2013).
- [6] M. Sterner und I. Stadler, "Speicherbedarf in der Stromversorgung", in Energiespeicher - Bedarf, Technologien, Integration, 1. Aufl. (Springer, Berlin, 2014), S. 49–117.
- [7] W. Wang, B. Yuan, Q. Sun und R. Wennersten, "Application of energy storage in integrated energy systems - A solution to fluctuation and uncertainty of renewable energy", J. Energy Storage 52, 104812 (2022).
- [8] M. Armand und J.-M. Tarascon, "Building better batteries", Nature 451, 652 (2008).

- [9] D. Larcher und J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", Nat. Chem. 7, 19–29 (2014).
- [10] J. Wen, D. Zhao und C. Zhang, "An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency", Renew. Energy 162, 1629–1648 (2020).
- [11] D. R. MacFarlane und M. Forsyth, "Plastic Crystal Electrolyte Materials: New Perspectives on Solid State Ionics", Adv. Mater. 13, 957–966 (2001).
- [12] W. Lu, A. G. Fadeev, B. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth und M. Forsyth, "Use of Ionic Liquids for π-Conjugated Polymer Electrochemical Devices", Science **297**, 983–987 (2002).
- [13] S. Lansab, B. Grabe und R. Böhmer, "Paddle-wheel mechanism in doped succinonitrile-glutaronitrile plastic electrolyte: a joint magnetic resonance, dielectric, and viscosimetry study of Li ion translational and molecular reorientational dynamics", Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 9382–9393 (2023).
- [14] L. Long, S. Wang, M. Xiao und Y. Meng, "Polymer electrolytes for lithium polymer batteries", J. Mater. Chem. A 4, 10038–10069 (2016).
- [15] J. Motavalli, "Technology: A solid future", Nature **526**, S96–S97 (2015).
- [16] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li und F. Wu, "The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons", Mater. Horiz. 3, 487–516 (2016).
- [17] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer und F. Jérôme, "Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications", Chem. Soc. Rev. 41, 7108 (2012).
- [18] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, G. Vakili-Nezhaad, I. M. AlNashef, A. Asadov und M. M. Farid, "Thermogravimetric measurement of deep eutectic solvents vapor pressure", J. Mol. Liq. 222, 61–66 (2016).

- [19] Y. P. Mbous, M. Hayyan, A. Hayyan, W. F. Wong, M. A. Hashim und C. Y. Looi, "Applications of deep eutectic solvents in biotechnology and bioengineering - Promises and challenges", Biotechnol. Adv. 35, 105–134 (2017).
- [20] L. Lomba, M. P. Ribate, E. Sangüesa, J. Concha, M. P. Garralaga, D. Errazquin, C. B. García und B. Giner, "Deep Eutectic Solvents: Are They Safe?", Appl. Sci. 11, 10061 (2021).
- [21] A. Paiva, R. Craveiro, I. Aroso, M. Martins, R. L. Reis und A. R. C. Duarte, "Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st Century", ACS Sustain. Chem. Eng. 2, 1063–1071 (2014).
- [22] D. V. Wagle, H. Zhao und G. A. Baker, "Deep Eutectic Solvents: Sustainable Media for Nanoscale and Functional Materials", Acc. Chem. Res. 47, 2299– 2308 (2014).
- [23] E. L. Smith, A. P. Abbott und K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications", Chem. Rev. 114, 11060–11082 (2014).
- [24] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Lankin, S.-N. Chen und G. F. Pauli, "Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives", J. Nat. Prod. 81, 679–690 (2018).
- [25] D. Yu, Z. Xue und T. Mu, "Eutectics: formation, properties, and applications", Chem. Soc. Rev. 50, 8596–8638 (2021).
- [26] K. L. Heck, L. Si, D. J. Jung und A. I. Calderón, "Application of eco-friendly natural deep eutectic solvents (NADES) in HPLC for separation of complex natural products: Current limitations and future directions", J. Pharm. Biomed. Anal. 244, 116102 (2024).
- [27] Y. Hu, "Novel room temperature molten salt electrolyte based on LiTFSI and acetamide for lithium batteries", Electrochem. Commun. 6, 28–32 (2004).
- [28] H.-R. Jhong, D. S.-H. Wong, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang und T.-C. Wei, "A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells", Electrochem. Commun. 11, 209–211 (2009).

- [29] A. Boisset, S. Menne, J. Jacquemin, A. Balducci und M. Anouti, "Deep eutectic solvents based on N-methylacetamide and a lithium salt as suitable electrolytes for lithium-ion batteries", Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 20054 (2013).
- [30] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte und Y. H. Choi, "Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Natural Products Research: Mixtures of Solids as Extraction Solvents", J. Nat. Prod. 76, 2162–2173 (2013).
- [31] M. H. Chakrabarti, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, M. A. Hashim, M. A. Hussain, L. Bahadori und C. T. J. Low, "Prospects of applying ionic liquids and deep eutectic solvents for renewable energy storage by means of redox flow batteries", Renew. Sustain. Energy Rev. 30, 254–270 (2014).
- [32] F. S. Ghareh Bagh, K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. A. Hashim und I. M. AlNashef, "Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization", J. Mol. Liq. 204, 76–83 (2015).
- [33] Y. Zhang, J. Han und C. Liao, "Insights into the Properties of Deep Eutectic Solvent Based on Reline for Ga-Controllable CIGS Solar Cell in One-Step Electrodeposition", J. Electrochem. Soc. 163, D689–D693 (2016).
- [34] O. Geiculescu, D. DesMarteau, S. Creager, O. Haik, D. Hirshberg, Y. Shilina, E. Zinigrad, M. Levi, D. Aurbach und I. Halalay, "Novel binary deep eutectic electrolytes for rechargeable Li-ion batteries based on mixtures of alkyl sulfonamides and lithium perfluoroalkylsulfonimide salts", J. Power Sources 307, 519–525 (2016).
- [35] L. Bahadori, M. A. Hashim, N. S. A. Manan, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef, N. P. Brandon und M. H. Chakrabarti, "Investigation of Ammoniumand Phosphonium-Based Deep Eutectic Solvents as Electrolytes for a Non-Aqueous All-Vanadium Redox Cell", J. Electrochem. Soc. 163, A632–A638 (2016).

- [36] C. Zhang, Y. Ding, L. Zhang, X. Wang, Y. Zhao, X. Zhang und G. Yu, "A Sustainable Redox-Flow Battery with an Aluminum-Based, Deep-Eutectic-Solvent Anolyte", Angew. Chem., Int. Ed. 56, 7454–7459 (2017).
- [37] L. Zhang, C. Zhang, Y. Ding, K. Ramirez-Meyers und G. Yu, "A Low-Cost and High-Energy Hybrid Iron-Aluminum Liquid Battery Achieved by Deep Eutectic Solvents", Joule 1, 623–633 (2017).
- [38] L. Millia, V. Dall'Asta, C. Ferrara, V. Berbenni, E. Quartarone, F. M. Perna, V. Capriati und P. Mustarelli, "Bio-inspired choline chloride-based deep eutectic solvents as electrolytes for lithium-ion batteries", Solid State Ion 323, 44–48 (2018).
- [39] Y. Wang, Z. Niu, Q. Zheng, C. Zhang, J. Ye, G. Dai, Y. Zhao und X. Zhang, "Zn-based eutectic mixture as analyte for hybrid redox flow batteries", Sci. Rep. 8, 5740 (2018).
- [40] K. Kumar, A. Bharti und R. Kumar, "Molecular insight into the structure and dynamics of LiTf₂N/deep eutectic solvent: an electrolyte for Li-ion batteries", Mol. Simul. 47, 1477–1492 (2021).
- [41] S. Cai, X. Chu, C. Liu, H. Lai, H. Chen, Y. Jiang, F. Guo, Z. Xu, C. Wang und C. Gao, "Water-Salt Oligomers Enable Supersoluble Electrolytes for High-Performance Aqueous Batteries", Adv. Mater. 33, 2007470 (2021).
- [42] D. Reuter, C. Binder, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Ionic conductivity of deep eutectic solvents: the role of orientational dynamics and glassy freezing", Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 6801–6809 (2019).
- [43] D. Reuter, P. Münzner, C. Gainaru, P. Lunkenheimer, A. Loidl und R. Böhmer, "Translational and reorientational dynamics in deep eutectic solvents", J. Chem. Phys. 154, 154501 (2021).
- [44] Y. Dai, J. van Spronsen, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte und Y. H. Choi, "Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology", Anal. Chim. Acta 766, 61–68 (2013).

- [45] S. N. Tripathy, Z. Wojnarowska, J. Knapik, H. Shirota, R. Biswas und M. Paluch, "Glass transition dynamics and conductivity scaling in ionic deep eutectic solvents: The case of (acetamide + lithium nitrate/sodium thiocyanate) melts", J. Chem. Phys. 142, 184504 (2015).
- [46] A. Schönhals und F. Kremer, "Analysis of Dielectric Spectra", in Broadband Dielectric Spectroscopy, hrsg. von F. Kremer und A. Schönhals (Springer, Berlin, 2003), S. 59–98.
- [47] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loid, "Glassy dynamics", Contemp. Phys. 41, 15–36 (2000).
- [48] P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Dielectric spectroscopy of glass-forming materials: α -relaxation and excess wing", Chem. Phys. **284**, 205–219 (2002).
- [49] J. C. Maxwell, "A dynamical theory of the electromagnetic field", Phil. Trans. R. Soc. Lond. 155, 459–512 (1865).
- [50] A. K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", J. Phys. D: Appl. Phys. 32, R57–R70 (1999).
- [51] I. Hodge, K. Ngai und C. Moynihan, "Comments on the electric modulus function", J. Non-Cryst. Solids 351, 104–115 (2005).
- [52] A. von Hippel, Dielectric Materials and Applications (The Technology Press of M.I.T. und Wiley, New York, 1995) Kap. I. Theory, S. 3–40.
- [53] C. J. F. Böttcher und P. Bordewijk, *Dielectrics in Time-dependent Fields*,
 2. Aufl., Bd. 2, Theory of Electric Polarization (Elsevier, Amsterdam, 1978) Kap. 8, S. 285–313.
- [54] A. Schönhals und F. Kremer, "Broadband Dielectric Measurement Techniques (10⁻⁶ Hz to 10¹² Hz)", in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, hrsg. von F. Kremer und A. Schönhals (Springer, Berlin, 2003), S. 35–57.
- [55] C. F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications of Electrochemical and Dielectric Phenomena (Wiley, New Jersey, 2012) Kap. 1, S. 1–21.
- [56] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 11. Aufl. (Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, 1996) Kap. 13, S. 415–454.

- [57] W. D. Callister und D. G. Rethwisch, Materials science and engineering: an introduction, 8. Aufl. (Wiley, New Jersey, 2009) Kap. 18, S. 719–780.
- [58] F. Wooten, Optical Properties of Solids (Academic Press, New York, 1972) Kap. 3, S. 41–84.
- [59] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov und A. Loidl, "Origin of apparent colossal dielectric constants", Phys. Rev. B 66, 052105 (2002).
- [60] P. Lunkenheimer, S. Krohns, S. Riegg, S. Ebbinghaus, A. Reller und A. Loidl, "Colossal dielectric constants in transition-metal oxides", Eur. Phys. J. Spec. Top. 180, 61–89 (2009).
- [61] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. G. Ebbinghaus und A. Loidl, "Nonintrinsic origin of the colossal dielectric constants in CaCu₃Ti₄O₁₂", Phys. Rev. B 70, 172102 (2004).
- [62] P. A. Miles, W. B. Westphal und A. von Hippel, "Dielectic Spectroscopy of Ferromagnetic Semiconductors", Rev. Mod. Phys. 29, 279–307 (1957).
- [63] A. Tselev, C. M. Brooks, S. M. Anlage, H. Zheng, L. Salamanca-Riba, R. Ramesh und M. A. Subramanian, "Evidence for power-law frequency dependence of intrinsic dielectric response in the CaCu₃Ti₄O₁₂", Phys. Rev. B 70, 144101 (2004).
- [64] M. Wolf, R. Gulich, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Broadband dielectric spectroscopy on human blood", Biochim. Biophys. Acta - Gen. Subj. 1810, 727–740 (2011).
- [65] M. Wolf, R. Gulich, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Relaxation dynamics of a protein solution investigated by dielectric spectroscopy", Biochim. Biophys. Acta - Proteins Proteom. 1824, 723–730 (2012).
- [66] B. Martin und H. Kliem, "Electrode effects in solid electrolyte capacitors", J. Appl. Phys. 98, 074102 (2005).
- [67] S. Emmert, M. Wolf, R. Gulich, S. Krohns, S. Kastner, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Electrode polarization effects in broadband dielectric spectroscopy", Eur. Phys. J. B 83, 157–165 (2011).

- [68] J. Macdonald, "Impedance spectroscopy and its use in analyzing the steadystate AC response of solid and liquid electrolytes", J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 223, 25–50 (1987).
- [69] H. Helmholtz, "Studien über electrische Grenzschichten", Ann. Phys. 243, 337–382 (1879).
- [70] O. Stern, "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht", Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 30, 508–516 (1924).
- [71] M. Gouy, "Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte", J. Phys. Theor. Appl. 9, 457–468 (1910).
- [72] D. L. Chapman, "LI. A contribution to the theory of electrocapillarity", London Edinburgh Philos. Mag. and J. Sci. 25, 475–481 (1913).
- [73] A. Serghei, M. Tress, J. R. Sangoro und F. Kremer, "Electrode polarization and charge transport at solid interfaces", Phys. Rev. B 80, 184301 (2009).
- [74] C. Moynihan, "Description and analysis of electrical relaxation data for ionically conducting glasses and melts", Solid State Ion. 105, 175–183 (1998).
- [75] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy", Ann. Biomed. Eng. 20, 289–305 (1992).
- [76] J. C. Dyre, P. Maass, B. Roling und D. L. Sidebottom, "Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids", Rep. Prog. Phys. 72, 046501 (2009).
- [77] P. J. W. Debye, *Polar Molecules* (Dover Publications, New York, 1929).
- [78] A. Schönhals und F. Kremer, "Theory of Dielectric Relaxation", in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, hrsg. von F. Kremer und A. Schönhals (Springer, Berlin, 2003), S. 1–33.
- [79] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics, Dielectric Constant and Dielectric Loss,2. Aufl. (Clarendon Press, Oxford, 1958).
- [80] S. Arrhenius, "Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren", Z. Phys. Chem. 4, 1 (1889).

- [81] C. Hansen, F. Stickel, T. Berger, R. Richert und E. W. Fischer, "Dynamics of glass-forming liquids. III. Comparing the dielectric α- and β-relaxation of 1-propanol and o-terphenyl", J. Chem. Phys. **107**, 1086–1093 (1997).
- [82] A. Kudlik, C. Tschirwitz, S. Benkhof, T. Blochowicz und E. Rössler, "Slow secondary relaxation process in supercooled liquids", Europhys. Lett. 40, 649–654 (1997).
- [83] C. Gainaru, S. Kastner, F. Mayr, P. Lunkenheimer, S. Schildmann, H. J. Weber, W. Hiller, A. Loidl und R. Böhmer, "Hydrogen-Bond Equilibria and Lifetimes in a Monohydroxy Alcohol", Phys. Rev. Lett. 107, 118304 (2011).
- [84] M. D. Ediger, C. A. Angell und S. R. Nagel, "Supercooled Liquids and Glasses", J. Phys. Chem. 100, 13200–13212 (1996).
- [85] C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan und S. W. Martin, "Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids", J. Appl. Phys. 88, 3113–3157 (2000).
- [86] K. Ngai, "Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances", J. Non-Cryst. Solids 275, 7–51 (2000).
- [87] R. Richert und A. Blumen, "Disordered Systems and Relaxation", in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, hrsg. von R. Richert und A. Blumen, 1. Aufl. (Springer, Berlin, 1994), S. 1–7.
- [88] H. Sillescu, "Heterogeneity at the glass transition: a review", J. Non-Cryst. Solids 243, 81–108 (1999).
- [89] M. D. Ediger, "Spatially Heterogeneous Dynamics in Supercooled Liquids", Annu. Rev. Phys. Chem. 51, 99–128 (2000).
- [90] R. Richert, "Homogeneous dispersion of dielectric responses in a simple glass", J. Non-Cryst. Solids 172-174, 209–213 (1994).
- [91] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl und R. V. Chamberlin, "Nonresonant Spectral Hole Burning in the Slow Dielectric Response of Supercooled Liquids", Science 274, 752–754 (1996).
- [92] R. Richert und S. Weinstein, "Nonlinear Dielectric Response and Thermodynamic Heterogeneity in Liquids", Phys. Rev. Lett. 97, 095703 (2006).

- [93] K. Schmidt-Rohr und H. W. Spiess, "Nature of nonexponential loss of correlation above the glass transition investigated by multidimensional NMR", Phys. Rev. Lett. 66, 3020 (1991).
- [94] K. S. Cole und R. H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics", J. Chem. Phys. 9, 341–351 (1941).
- [95] D. W. Davidson und R. H. Cole, "Dielectric Relaxation in Glycerine", J. Chem. Phys. 18, 1417–1417 (1950).
- [96] D. W. Davidson und R. H. Cole, "Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol", J. Chem. Phys. 19, 1484–1490 (1951).
- [97] S. Havriliak und S. Negami, "A complex plane analysis of α-dispersions in some polymer systems", J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp. 14, 99–117 (1966).
- [98] C. T. Moynihan, "Analysis of electrical relaxation in glasses and melts with large concentrations of mobile ions", J. Non-Cryst. Solids 172-174, 1395– 1407 (1994).
- [99] C. P. Lindsey und G. D. Patterson, "Detailed comparison of the Williams-Watts and Cole-Davidson functions", J. Chem. Phys. 73, 3348–3357 (1980).
- [100] A. Boersma, J. van Turnhout und M. Wübbenhorst, "Dielectric Characterization of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide: Relaxation Peak Assignment", Macromol. **31**, 7453–7460 (1998).
- [101] R. Díaz-Calleja, "Comment on the Maximum in the Loss Permittivity for the Havriliak-Negami Equation", Macromol. 33, 8924–8924 (2000).
- [102] R. Kohlrausch, "Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche", Ann. Phys. 167, 56–82 (1854).
- [103] G. Williams und D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function", Trans. Faraday Soc. 66, 80 (1970).
- [104] P. Knauth und H. L. Tuller, "Solid-State Ionics: Roots, Status, and Future Prospects", J. Am. Ceram. Soc. 85, 1654–1680 (2002).

- [105] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less und A. M. Sastry, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries", J. Power Sources 195, 7904–7929 (2010).
- [106] M. D. Ingram, "Electrical Properties of Glasses", in *Glasses and Amorphous Materials*, hrsg. von J. Zarzycki (Wiley-VCH, Weinheim, 1991), S. 715–750.
- [107] A. Bunde, K. Funke und M. D. Ingram, "Ionic glasses: History and challenges", Solid State Ion. 105, 1–13 (1998).
- [108] W. Demtröder, *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 5. Aufl. (Springer, Berlin, 2013).
- [109] Y. Wang, W. Chen, Q. Zhao, G. Jin, Z. Xue, Y. Wang und T. Mu, "Ionicity of deep eutectic solvents by Walden plot and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance (PFG-NMR)", Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 25760– 25768 (2020).
- [110] K. Dill und S. Bromberg, Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Chemistry, Physics, Biology, and Nanoscience (Garland Science, New York, 2003) Kap. 18, S. 315–340.
- [111] C. A. Angell, W. Xu, M. Yoshizawa, A. Hayashi, J.-P. Belieres, P. Lucas und M. Videa, "Physical Chemistry of Ionic Liquids, Inorganic and Organic, Protic and Aprotic", in *Electrochemical Aspectsof Ionic Liquids*, hrsg. von H. Ohno (Wiley, New Jersey, 2005), S. 5–31.
- [112] E. L. Cussler, Diffusion Mass Transfer in Fluid Systems, 3. Aufl. (Cambridge University Press, Cambridge, 2009) Kap. 5, S. 117–160.
- [113] J. Habasaki, C. León und K. L. Ngai, Dynamics of Glassy, Crystalline and Liquid Ionic Conductors (Springer, Cham, 2016) Kap. 2, S. 9–60.
- [114] P. Atkins und J. de Paula, Atkins' Physical Chemistry, 8. Aufl. (W. H. Freeman und Company, New York, 2006) Kap. 21, S. 774–776.
- [115] B. Ilschner, "Über die Beweglichkeit und die Beziehungen von Nernst-Einstein und von Onsager", Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 62, 989– 991 (1958).

- [116] G. G. Stokes, "On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums", Trans. Cambridge Philos. Soc. 9, 8–106 (1851).
- [117] F. Stickel, E. W. Fischer und R. Richert, "Dynamics of glass-forming liquids. II. Detailed comparison of dielectric relaxation, dc-conductivity, and viscosity data", J. Chem. Phys. **104**, 2043–2055 (1996).
- [118] M. von Smoluchowski, "Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen", Ann. Phys. 326, 756–780 (1906).
- [119] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen", Ann. Phys. **322**, 549–560 (1905).
- [120] W. Sutherland, "LXXV. A dynamical theory of diffusion for non-electrolytes and the molecular mass of albumin", Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci. 9, 781–785 (1905).
- [121] K. Funke, "Jump relaxation in solid electrolytes", Prog. Solid State Chem.
 22, 111–195 (1993).
- [122] J. C. Dyre und T. B. Schrøder, "Universality of ac conduction in disordered solids", Rev. Mod. Phys. 72, 873–892 (2000).
- [123] S. R. Elliott und A. P. Owens, "The diffusion-controlled relaxation model for ionic transport in glasses", Philos. Mag. B 60, 777–792 (1989).
- [124] F. Kremer und S. A. Rozanski, "The Dielectric Properties of Semiconducting Disordered Materials", in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, hrsg. von F. Kremer und A. Schönhals (Springer, Berlin, 2003), S. 475–494.
- [125] J. C. Dyre, "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids", J. Appl. Phys. 64, 2456–2468 (1988).
- [126] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, Cambridge Solid State Science Series (Cambridge University Press, Cambridge, 1991) Kap. 11, S. 301–308.
- [127] P. G. Wolynes, "Dynamics of Electrolyte Solutions", Annu. Rev. Phys. Chem. 31, 345–376 (1980).

- [128] H.-H. Emons, G. Bräutigam und A. Winzer, "Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in geschmolzenen binären Nitratmischungen", Chem. Zvesti 32, 776–786 (1978).
- [129] J. O. Bockris und G. W. Hooper, "Self-diffusion in molten alkali halides", Discuss. Faraday Soc. 32, 218 (1961).
- [130] P. Walden, "Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel: III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen", Z. Phys. Chem. 55U, 207–249 (1906).
- [131] W. Xu, E. I. Cooper und C. A. Angell, "Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities", J. Phys. Chem. B 107, 6170–6178 (2003).
- [132] P. Kurzweil, Das Vieweg Einheiten-Lexikon: Begriffe, Formeln und Konstanten aus Naturwissenschaften, Technik und Medizin, 2. Aufl. (Vieweg + Teubner Verlag, Wiesbaden, 2000), S. 377.
- [133] R. Stokes R. H.; Mills, Viscosity of Electrolytes and Related Properties,
 1. Aufl., The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics (Pergamon Press, Oxford, Edinburgh, New York und Frankfurt a. M., 1965) Kap. 6, S. 52–61.
- [134] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl und H. J. Gores, "Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot", J. Chem. Eng. Data 55, 1784–1788 (2009).
- [135] C. A. Angell, C. T. Imrie und M. D. Ingram, "From simple electrolyte solutions through polymer electrolytes to superionic rubbers: some fundamental considerations", Polym. Int. 47, 9–15 (1998).
- [136] F. Cardellini, M. Tiecco, R. Germani, G. Cardinali, L. Corte, L. Roscini und N. Spreti, "Novel zwitterionic deep eutectic solvents from trimethylglycine and carboxylic acids: characterization of their properties and their toxicity", RSC Adv. 4, 55990–56002 (2014).

- [137] F. Cardellini, R. Germani, G. Cardinali, L. Corte, L. Roscini, N. Spreti und M. Tiecco, "Room temperature deep eutectic solvents of (1S)-(+)-10camphorsulfonic acid and sulfobetaines: hydrogen bond-based mixtures with low ionicity and structure-dependent toxicity", RSC Adv. 5, 31772–31786 (2015).
- [138] R. Germani, M. Orlandini, M. Tiecco und T. Del Giacco, "Novel low viscous, green and amphiphilic N-oxides/phenylacetic acid based Deep Eutectic Solvents", J. Mol. Liq. 240, 233–239 (2017).
- [139] M. Yoshizawa, W. Xu und C. A. Angell, "Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of $\Delta p K_a$ from Aqueous Solutions", J. Am. Chem. Soc. **125**, 15411–15419 (2003).
- [140] C. A. Angell, N. Byrne und J.-P. Belieres, "Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Applications", Acc. Chem. Res. 40, 1228–1236 (2007).
- [141] M. Videa und C. A. Angell, "Glass Formation, Ionic Conductivity, and Conductivity/Viscosity Decoupling, in LiAlCl₄ + LiClO₄ and LiAlCl₄ + LiAlCl₃·Imide Solutions", J. Phys. Chem. B **103**, 4185–4190 (1999).
- [142] J. Boyce und B. Huberman, "Superionic conductors: Transitions, structures, dynamics", Phys. Rep. 51, 189–265 (1979).
- [143] Y. Wang, F. Fan, A. L. Agapov, X. Yu, K. Hong, J. Mays und A. P. Sokolov, "Design of superionic polymers-New insights from Walden plot analysis", Solid State Ion. 262, 782–784 (2014).
- [144] C. A. Angell, "Mobile Ions in Amorphous Solids", Annu. Rev. Phys. Chem.
 43, 693–717 (1992).
- [145] C. T. Moynihan, N. Balitactac, L. Boone und T. A. Litovitz, "Comparison of Shear and Conductivity Relaxation Times for Concentrated Lithium Chloride Solutions", J. Chem. Phys. 55, 3013–3019 (1971).
- [146] M. McLin und C. A. Angell, "Contrasting conductance/viscosity relations in liquid states of vitreous and polymer solid electrolytes", J. Phys. Chem. 92, 2083–2086 (1988).

- [147] J.-P. Belieres und C. A. Angell, "Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation", J. Phys. Chem. B 111, 4926–4937 (2007).
- [148] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat und K. Fraser, "On the concept of ionicity in ionic liquids", Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 4962 (2009).
- [149] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl und H. J. Gores, "Temperature Dependence of Viscosity and Specific Conductivity of Fluoroborate-Based Ionic Liquids in Light of the Fractional Walden Rule and Angell's Fragility Concept", J. Chem. Eng. Data 55, 4372–4377 (2010).
- [150] C. A. Angell, Y. Ansari und Z. Zhao, "Ionic Liquids: Past, present and future", Faraday Dicuss. 154, 9–27 (2012).
- [151] M. Musiał, S. Bair, S. Cheng, Z. Wojnarowska und M. Paluch, "Fractional Walden rule for aprotic ionic liquids: Experimental verification over a wide range of temperatures and pressures", J. Mol. Liq. **331**, 115772 (2021).
- [152] K. R. Harris, "On the Use of the Angell-Walden Equation To Determine the "Ionicity" of Molten Salts and Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B 123, 7014–7023 (2019).
- [153] W. Xu und C. A. Angell, "Solvent-Free Electrolytes with Aqueous Solution-Like Conductivities", Science 302, 422–425 (2003).
- [154] T.-Y. Wu, S.-G. Su, H. P. Wang, Y.-C. Lin, S.-T. Gung, M.-W. Lin und I.-W. Sun, "Electrochemical studies and self diffusion coefficients in cyclic ammonium based ionic liquids with allyl substituents", Electrochim. Acta 56, 3209–3218 (2011).
- [155] K. J. Fraser, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, J. L. Scott und D. R. MacFarlane, "Liquids intermediate between "molecular" and "ionic" liquids: Liquid Ion Pairs?", Chem. Commun., 3817 (2007).
- [156] P. C. Trulove und R. A. Mantz, "Electrochemical Properties of Ionic Liquids", in *Ionic Liquids in Synthesis*, hrsg. von T. W. Peter Wasserscheid (Wiley-VCH, Weinheim, 2007), S. 103–126.

- [157] K. Ueno, H. Tokuda und M. Watanabe, "Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties", Phys. Chem. Chem. Phys. 12, 1649 (2010).
- [158] S. Cukierman, "Et tu, Grotthuss! and other unfinished stories", Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. 1757, 876–885 (2006).
- [159] M. D. Ingram, "Superionic glasses: theories and applications", Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2, 399–404 (1997).
- [160] F. Fujara, B. Geil, H. Sillescu und G. Fleischer, "Translational and rotational diffusion in supercooled orthoterphenyl close to the glass transition", Z. Phys. B: Condens. Matter 88, 195–204 (1992).
- [161] E. Rössler, "Indications for a change of diffusion mechanism in supercooled liquids", Phys. Rev. Lett. 65, 1595–1598 (1990).
- [162] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch und R. Casalini, "Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure", Rep. Prog. Phys. 68, 1405–1478 (2005).
- [163] G. P. Johari und O. Andersson, "On the nonlinear variation of dc conductivity with dielectric relaxation time", J. Chem. Phys. **125**, 124501 (2006).
- [164] S. H. Bielowka, T. Psurek, J. Ziolo und M. Paluch, "Test of the fractional Debye-Stokes-Einstein equation in low-molecular-weight glass-forming liquids under condition of high compression", Phys. Rev. E 63, 062301 (2001).
- [165] C. Daguenet, P. J. Dyson, I. Krossing, A. Oleinikova, J. Slattery, C. Wakai und H. Weingärtner, "Dielectric Response of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B 110, 12682–12688 (2006).
- [166] J. Hunger, A. Stoppa, S. Schrödle, G. Hefter und R. Buchner, "Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Dynamics of Ionic Liquids", Chem. Phys. Chem. 10, 723–733 (2009).
- [167] K. Geirhos, P. Lunkenheimer, M. Michl, D. Reuter und A. Loidl, "Communication: Conductivity enhancement in plastic-crystalline solid-state electrolytes", J. Chem. Phys. 143, 081101 (2015).

- [168] R. Brand, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Relaxation dynamics in plastic crystals", J. Chem. Phys. 116, 10386–10401 (2002).
- [169] L. Nilsson, J. O. Thomas und B. C. Tofield, "The structure of the hightemperature solid electrolyte lithium sulphate at 908 K", J. Phys. C: Solid State Phys. 13, 6441–6451 (1980).
- [170] 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**, 1547–1558 (1991).
- [171] A. Lundén, "On the Paddle -Wheel Mechanism for Cation Conduction in Lithium Sulphate", Z. Naturforsch. A 50, 1067–1076 (1995).
- [172] D. Reuter, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Plastic-crystalline solid-state electrolytes: Ionic conductivity and orientational dynamics in nitrile mixtures", J. Chem. Phys. 150, 244507 (2019).
- [173] E. Cooper und C. Angell, "Ambient temperature plastic crystal fast ion conductors", Solid State Ion. 18-19, 570–576 (1986).
- [174] A. Rivera, A. Brodin, A. Pugachev und E. A. Rössler, "Orientational and translational dynamics in room temperature ionic liquids", J. Chem. Phys. 126, 114503 (2007).
- [175] N. Ito und R. Richert, "Solvation Dynamics and Electric Field Relaxation in an Imidazolium-PF₆ Ionic Liquid: from Room Temperature to the Glass Transition", J. Phys. Chem. B **111**, 5016–5022 (2006).
- [176] P. Sippel, S. Krohns, D. Reuter, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Importance of reorientational dynamics for the charge transport in ionic liquids", Phys. Rev. E 98, 052605 (2018).
- [177] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response", Nature 267, 673–679 (1977).
- [178] S. Elliott, "A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", Adv. Phys. 36, 135–217 (1987).
- [179] J. C. Dyre, "Some remarks on ac conduction in disordered solids", J. Non-Cryst. Solids 135, 219–226 (1991).

- [180] P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Response of Disordered Matter to Electromagnetic Fields", Phys. Rev. Lett. 91, 207601 (2003).
- [181] A. K. Jonscher, Dielectric relaxation in solids (Chelsea Dielectrics Press, London, 1983) Kap. 3, S. 62–115.
- [182] P. Maass, M. Meyer und A. Bunde, "Nonstandard relaxation behavior in ionically conducting materials", Phys. Rev. B 51, 8164–8177 (1995).
- [183] D. Almond, G. Duncan und A. West, "The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity", Solid State Ion. 8, 159–164 (1983).
- [184] D. Almond, A. West und R. Grant, "Temperature dependence of the a.c. conductivity of Naβ-alumina", Solid State Commun. 44, 1277–1280 (1982).
- [185] 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, 1559–1561 (1991).
- [186] B. Roling, C. Martiny und S. Murugavel, "Ionic Conduction in Glass: New Information on the Interrelation between the "Jonscher Behavior" and the "Nearly Constant-Loss Behavior" from Broadband Conductivity Spectra", Phys. Rev. Lett. 87, 085901 (2001).
- [187] N. B. Olsen, T. Christensen und J. C. Dyre, "Time-Temperature Superposition in Viscous Liquids", Phys. Rev. Lett. 86, 1271–1274 (2001).
- [188] W. Luo, C. Wang, X. Hu und T. Yang, "Long-term creep assessment of viscoelastic polymer by time-temperature-stress superposition", Acta Mech. Solida Sin. 25, 571–578 (2012).
- [189] J. C. Dyre, "On the mechanism of glass ionic conductivity", J. Non-Cryst. Solids 88, 271–280 (1986).
- [190] J. R. Sangoro, A. Serghei, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger, C. Wespe, F. Bordusa und F. Kremer, "Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids", Phys. Rev. E 77, 051202 (2008).

- [191] J. R. Sangoro, C. Iacob, S. Naumov, R. Valiullin, H. Rexhausen, J. Hunger, R. Buchner, V. Strehmel, J. Kärger und F. Kremer, "Diffusion in ionic liquids: the interplay between molecular structure and dynamics", Soft Matter 7, 1678 (2011).
- [192] P. Griffin, A. L. Agapov, A. Kisliuk, X.-G. Sun, S. Dai, V. N. Novikov und A. P. Sokolov, "Decoupling charge transport from the structural dynamics in room temperature ionic liquids", J. Chem. Phys. **135**, 114509 (2011).
- [193] F. Fan, Y. Wang, T. Hong, M. F. Heres, T. Saito und A. P. Sokolov, "Ion Conduction in Polymerized Ionic Liquids with Different Pendant Groups", Macromolecules 48, 4461–4470 (2015).
- [194] D. Correia, R. Sabater i Serra, J. Gómez Tejedor, V. de Zea Bermudez, A. Andrio Balado, J. Meseguer-Dueñas, J. Gomez Ribelles, S. Lanceros-Méndez und C. Costa, "Ionic and conformational mobility in poly(vinylidene fluoride)/ionic liquid blends: Dielectric and electrical conductivity behavior", Polymer 143, 164–172 (2018).
- [195] F. Wieland, V. Bocharova, P. Münzner, W. Hiller, R. Sakrowski, C. Sternemann, R. Böhmer, A. P. Sokolov und C. Gainaru, "Structure and dynamics of short-chain polymerized ionic liquids", J. Chem. Phys. 151, 034903 (2019).
- [196] 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).
- [197] T. B. Schrøder und J. C. Dyre, "ac Hopping Conduction at Extreme Disorder Takes Place on the Percolating Cluster", Phys. Rev. Lett. 101, 025901 (2008).
- [198] C. Gainaru, E. W. Stacy, V. Bocharova, M. Gobet, A. P. Holt, T. Saito, S. Greenbaum und A. P. Sokolov, "Mechanism of Conductivity Relaxation in Liquid and Polymeric Electrolytes: Direct Link between Conductivity and Diffusivity", J. Phys. Chem. B **120**, 11074–11083 (2016).
- [199] A. Schulz, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Lithium-salt-based deep eutectic solvents: Importance of glass formation and rotation-translation coupling for the ionic charge transport", Chem. Phys. 155, 044503 (2021).

- [200] C. Krause, J. R. Sangoro, C. Iacob und F. Kremer, "Charge Transport and Dipolar Relaxations in Imidazolium-Based Ionic Liquids", J. Phys. Chem. B 114, 382–386 (2009).
- [201] K. Funke, "Ion transport and relaxation studied by high-frequency conductivity and quasi-elastic neutron scattering", Phil. Mag. A 64, 1025–1034 (1991).
- [202] A. Pimenov, P. Lunkenheimer, H. Rall, R. Kohlhaas, A. Loidl und R. Böhmer, "Ion transport in the fragile glass former 3 KNO₃-2 Ca(NO₃)₂", Phys. Rev. E 54, 676–684 (1996).
- [203] K. P. Safna Hussan, M. S. Thayyil, A. Poulose und K. L. Ngai, "Glassy Dynamics and Translational-Rotational Coupling of an Ionically Conducting Pharmaceutical Salt-Sodium Ibuprofen", J. Phys. Chem. B 123, 7764–7770 (2019).
- [204] J. R. Sangoro und F. Kremer, "Charge Transport and Glassy Dynamics in Ionic Liquids", Acc. Chem. Res. 45, 525–532 (2011).
- [205] C. F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications of Electrochemical and Dielectric Phenomena (Wiley, New Jersey, 2012) Kap. 2, S. 23–35.
- [206] P. B. Macedo, C. T. Moynihan und R. Bose, "The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors", Phys. Chem. Glas. 13, 171–179 (1972).
- [207] D. Almond und A. West, "Measurement of mechanical and electrical relaxations in β-alumina", Solid State Ion. 3-4, 73–77 (1981).
- [208] M. Köhler, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Dielectric and conductivity relaxation in mixtures of glycerol with LiCl", Eur. Phys. J. E 27, 115–122 (2008).
- [209] G. Johari und K. Pathmanathan, "The dipolar and conductivity relaxations in ionic conductors", Phys. Chem. Glas. 29, 219–224 (1988).
- [210] F. S. Howell, C. T. Moynihan und P. B. Macedo, "Electrical Relaxations in Mixtures of Lithium Chloride and Glycerol", Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 652–661 (1984).

- [211] R. Richert und H. Wagner, "Polarization Response of a Dielectric Continuum to a Motion of Charge", J. Phys. Chem. 99, 10948–10951 (1995).
- [212] B. Roling, A. Happe, K. Funke und M. D. Ingram, "Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses", Phys. Rev. Lett. 78, 2160–2163 (1997).
- [213] D. Almond und A. West, "Impedance and modulus spectroscopy of "real" dispersive conductors", Solid State Ion. 11, 57–64 (1983).
- [214] D. L. Sidebottom, B. Roling und K. Funke, "Ionic conduction in solids: Comparing conductivity and modulus representations with regard to scaling properties", Phys. Rev. B 63, 024301 (2000).
- [215] J. R. Macdonald, "Dynamics of Mobile Ions: Fitting of CKN Frequency Response Data without an Excess Wing", J. Phys. Chem. B 111, 7064–7072 (2007).
- [216] S. Elliott, "Use of the modulus formalism in the analysis of ac conductivity data for ionic glasses", J. Non-Cryst. Solids 170, 97–100 (1994).
- [217] M. Springer, A. Korteweg und J. Lyklema, "The relaxation of the double layer around colloid particles and the low-frequency dielectric dispersion", J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 153, 55–66 (1983).
- [218] H. P. Schwan, "Electrode polarization impedance and measurements in biological materials", Ann. N. Y. Acad. Sci. 148, 191–209 (1968).
- [219] P. Bottelberghs und G. Broers, "Interfacial impedance behaviour of polished and paint platinum electrodes at Na₂WO₄-Na₂MoO₄ solid electrolytes", J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 67, 155–167 (1976).
- [220] J. B. Bates, Y. T. Chu und W. T. Stribling, "Surface topography and impedance of metal-electrolyte interfaces", Phys. Rev. Lett. 60, 627–630 (1988).
- [221] P. Lunkenheimer, G. Knebel, A. Pimenov, G. A. Emel'chenko und A. Loidl, "Dc and Ac conductivity of $La_2CuO_{4+\delta}$ ", Z. Phys. B: Condens. Matter **99**, 507–516 (1995).

- [222] S. Kirchhoff, "Ueber den Durchgang eines elektrischen Stromes durch eine Ebene, insbesondere durch eine kreisförmige", Ann. Phys. 140, 497–514 (1845).
- [223] H. P. Schwan und C. D. Ferris, "Four-Electrode Null Techniques for Impedance Measurement with High Resolution", Rev. Sci. Instrum. 39, 481–485 (1968).
- [224] K. W. Wagner, "Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen", Archiv für Elektrotechnik 2, 371–387 (1914).
- [225] R. Sillars, "The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes", J. Electr. Eng. 80, 378–394 (1937).
- [226] J. Sandifer und R. Buck, "Impedance characteristics of ion selective glass electrodes", J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 56, 385–398 (1974).
- [227] J. R. Macdonald, "Interpretation of AC Impedance Measurements in Solids", in *Superionic Conductors*, hrsg. von W. L. R. Gerald D. Mahan (Springer, Boston, 1976), S. 81–97.
- [228] H. Sanabria und J. H. Miller, "Relaxation processes due to the electrodeelectrolyte interface in ionic solutions", Phys. Rev. E 74, 051505 (2006).
- [229] D. Whitehouse, Glass: A Short History (Smithsonian Books, Washington DC, 2012).
- [230] H. A. Schaeffer und R. Langfeld, Werkstoff Glas: Alter Werkstoff mit großer Zukunft, Technik im Fokus (Vieweg + Teubner Verlag, 2014) Kap. 2, S. 41– 130.
- [231] G. P. Johari, "Introduction to the glassy state in the undergraduate curriculum", J. Chem. Educ. 51, 23 (1974).
- [232] P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, "Festkörperphysik: Relaxationsdynamik in Gläsern: Der Übergang von der niederviskosen Flüssigkeit zum starren Glas ist eines der großen ungelösten Probleme der Physik", Phys. J. 56, 35–41 (2000).

- [233] P. G. Debenedetti und F. H. Stillinger, "Supercooled liquids and the glass transition", Nature 410, 259–267 (2001).
- [234] K. Chang, "The Nature of Glass Remains Anything but Clear", New York Times, aufgerufen am 01.10.2024 (2017).
- [235] P. Sippel, P. Lunkenheimer, S. Krohns, E. Thoms und A. Loidl, "Importance of liquid fragility for energy applications of ionic liquids", Sci. Rep. 5, 13922 (2015).
- [236] D. Reuter, K. Seitz, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Ionic conductivity and relaxation dynamics in plastic crystals with nearly globular molecules", J. Chem. Phys. 153, 014502 (2020).
- [237] A. Schulz, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Rotational dynamics, ionic conductivity, and glass formation in a ZnCl₂-based deep eutectic solvent", J. Chem. Phys. 160, 054502 (2024).
- [238] A. Schulz, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Ionic Conductivity of a Lithium-Doped Deep Eutectic Solvent: Glass Formation and Rotation-Translation Coupling", J. Phys. Chem. B 128, 3454–3462 (2024).
- [239] A. Schulz, K. Moch, Y. Hinz, P. Lunkenheimer und R. Böhmer, "Translational and reorientational dynamics in carboxylic acid-based deep eutectic solvents", J. Chem. Phys. 160, 074503 (2024).
- [240] J. Zarzycki, Glasses and the Vitreous State, Cambridge Solid State Science Series (Cambridge University Press, Cambridge, 1991) Kap. 1, S. 1–10.
- [241] J. C. Dyre, "Colloquium: The glass transition and elastic models of glassforming liquids", Rev. Mod. Phys. 78, 953–972 (2006).
- [242] A. Cavagna, "Supercooled liquids for pedestrians", Phys. Rep. 476, 51–124 (2009).
- [243] P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Glassy Dynamics: From Millihertz to Terahertz", in *The Scaling of Relaxation Processes*, hrsg. von A. L. Friedrich Kremer (Springer, Cham, 2018), S. 23–59.
- [244] C. A. Angell, "Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers", Science 267, 1924–1935 (1995).

- [245] J. C. Dyre, "Ten themes of viscous liquid dynamics", J. Phys. Condens. Matter 19, 205105 (2007).
- [246] L. C. Pardo, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Dielectric spectroscopy in benzophenone: The β-relaxation and its relation to the mode-coupling Cole-Cole peak", Phys. Rev. E 76, 030502 (2007).
- [247] R. Brüning und K. Samwer, "Glass transition on long time scales", Phys. Rev. B 46, 11318–11322 (1992).
- [248] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids (Wiley-VCH, Weinheim, 1983) Kap. 1, S. 1–32.
- [249] W. Kauzmann, "The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures.", Chem. Rev. 43, 219–256 (1948).
- [250] S. Sakka und J. Mackenzie, "Relation between apparent glass transition temperature and liquids temperature for inorganic glasses", J. Non-Cryst. Solids 6, 145–162 (1971).
- [251] W. T. Laughlin und D. R. Uhlmann, "Viscous flow in simple organic liquids", J. Phys. Chem. 76, 2317–2325 (1972).
- [252] C. A. Angell, "Liquid Fragility and the Glass Transition in Water and Aqueous Solutions", Chem. Rev. 102, 2627–2650 (2002).
- [253] P. Lunkenheimer, M. Köhler, S. Kastner und A. Loidl, "Dielectric Spectroscopy of Glassy Dynamics", in *Structural Glasses and Supercooled Liquids: Theory, Experiment, and Applications*, hrsg. von P. G. Wolynes und V. Lubchenko (Wiley, New Jersey, 2012), S. 115–149.
- [254] M. Reiner, "The Deborah Number", Phys. Today 17, 62–62 (1964).
- [255] J. C. Mauro und M. M. Smedskjaer, "Statistical mechanics of glass", J. Non-Cryst. Solids **396-397**, 41–53 (2014).
- [256] A. Q. Tool, "Relation between Inelastic Deformability and Thermal Expansion of Glass in Its Annealing Range", J. Am Ceram. Soc. 29, 240–253 (1946).

- [257] M. Paluch, Z. Wojnarowska und S. Hensel-Bielowka, "Heterogeneous Dynamics of Prototypical Ionic Glass CKN Monitored by Physical Aging", Phys. Rev. Lett. **110**, 015702 (2013).
- [258] S. Nunes, R. Joffe, N. Emami, P. Fernberg, S. Saseendran, A. Esposito, S. Amico und J. Varna, "Physical aging effect on viscoelastic behavior of polymers", Compos. C: Open Access 7, 100223 (2022).
- [259] N. Menon, S. R. Nagel und D. C. Venerus, "Dynamic Viscosity of a Simple Glass-Forming Liquid", Phys. Rev. Lett. 73, 963–966 (1994).
- [260] R. D. Deegan, R. L. Leheny, N. Menon, S. R. Nagel und D. C. Venerus, "Dynamic Shear Modulus of Tricresyl Phosphate and Squalane", J. Phys. Chem. B 103, 4066–4070 (1999).
- [261] A. Mandanici, X. Shi, S. Hutcheson, G. McKenna, M. Cutroni und S. Giambò, "Mechanical response of a simple molecular glass former in the glass transition region", Mater. Sci. Eng. A 432, 299–302 (2006).
- [262] R. Böhmer, R. Chamberlin, G. Diezemann, B. Geil, A. Heuer, G. Hinze, S. Kuebler, R. Richert, B. Schiener, H. Sillescu, H. Spiess, U. Tracht und M. Wilhelm, "Nature of the non-exponential primary relaxation in structural glass-formers probed by dynamically selective experiments", J. Non-Cryst. Solids 235-237, 1–9 (1998).
- [263] C. A. Angell und W. Sichina, "Thermodynamics of the Glass Transition: Empirical Aspects", Ann. N. Y. Acad. Sci. 279, 53–67 (1976).
- [264] D. J. Plazek und K. L. Ngai, "Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts", Macromolecules 24, 1222–1224 (1991).
- [265] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell und D. J. Plazek, "Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers", J. Chem. Phys. 99, 4201– 4209 (1993).
- [266] P. Lunkenheimer, A. Loidl, B. Riechers, A. Zaccone und K. Samwer, "Thermal expansion and the glass transition", Nature Physics 19, 694–699 (2023).

- [267] G. Adam und J. H. Gibbs, "On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids", J. Chem. Phys. 43, 139– 146 (1965).
- [268] E. Jenckel, "Die glasige Erstarrung der Hochpolymeren", in Ordnungszustände und Umwandlungserscheinungen in Festen Hochpolymeren Stoffen (Springer, Berlin, 1955), S. 608–638.
- [269] R. Böhmer und C. A. Angell, "Local and Global Relaxations in Glass Forming Materials", in *Disorder Effects on Relaxational Processes*, hrsg. von R. Richert und A. Blumen (Springer, Berlin, 1994), S. 11–54.
- [270] T. Bauer, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Cooperativity and the Freezing of Molecular Motion at the Glass Transition", Phys. Rev. Lett. 111, 225702 (2013).
- [271] F. H. Stillinger, "A Topographic View of Supercooled Liquids and Glass Formation", Science 267, 1935–1939 (1995).
- [272] C. Angell, "Perspective on the glass transition", J. Phys. Chem. Solids 49, 863–871 (1988).
- [273] C. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals strong/fragile patterns and problems", J. Non-Cryst. Solids 131-133, 13–31 (1991).
- [274] M. Goldstein, "Viscous Liquids and the Glass Transition: A Potential Energy Barrier Picture", J. Chem. Phys. 51, 3728–3739 (1969).
- [275] C. A. Angell, "Transport Processes, Relaxation, and Glass Formation in Hydrogen-Bonded Liquids", in *Hydrogen-Bonded Liquids* (Springer, Dordrecht, 1991), S. 59–79.
- [276] O. S. Hammond, D. T. Bowron und K. J. Edler, "Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling", Green Chem. 18, 2736–2744 (2016).
- [277] S. Rozas, N. Alomari, M. Atilhan und S. Aparicio, "Theoretical insights into the cineole-based deep eutectic solvents", J. Chem. Phys. 154, 184504 (2021).

- [278] S. Sastry, "The relationship between fragility, configurational entropy and the potential energy landscape of glass-forming liquids", Nature 409, 164– 167 (2001).
- [279] J. C. Mauro, Y. Yue, A. J. Ellison, P. K. Gupta und D. C. Allan, "Viscosity of glass-forming liquids", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106, 19780–19784 (2009).
- [280] D. H. Vogel, "Das Temperaturabhaengigkeitsgesetz der Viskositaet von Fluessigkeiten", Phys. Z. 22, 645–646 (1921).
- [281] G. S. Fulcher, "Analysis of Recent Measurement of the Viscosity of Glasses", J. Am. Ceram. Soc. 8, 339–355 (1925).
- [282] G. Tammann und W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten", Z. Anorg. Allg. Chem. 156, 245–257 (1926).
- [283] C. A. Angell, "Strong and fragile liquids", in *Relaxations in complex systems*, hrsg. von G. B. Wright und K. L. Ngai (National Technical Information Service, Springfield, 1985).
- [284] G. W. Scherer, "Editorial Comments on a Paper by Gordon S. Fulcher", J. Am. Ceram. Soc. 75, 1060–1062 (1992).
- [285] R. Richert und C. A. Angell, "Dynamics of glass-forming liquids. V. On the link between molecular dynamics and configurational entropy", J. Chem. Phys. 108, 9016–9026 (1998).
- [286] F. Stickel, E. W. Fischer und R. Richert, "Dynamics of glass-forming liquids.
 I. Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data", J. Chem. Phys. 102, 6251–6257 (1995).
- [287] T. Hecksher, A. I. Nielsen, N. B. Olsen und J. C. Dyre, "Little evidence for dynamic divergences in ultraviscous molecular liquids", Nat. Phys. 4, 737–741 (2008).
- [288] A. Rivera und E. A. Rössler, "Evidence of secondary relaxations in the dielectric spectra of ionic liquids", Phys. Rev. B 73, 212201 (2006).

- [289] S. Lansab, T. Schwan, K. Moch und R. Böhmer, "Shear rheology senses the electrical room-temperature conductivity optimum in highly Li doped dinitrile electrolytes", J. Chem. Phys. 160, 084503 (2024).
- [290] L.-M. Wang und J. C. Mauro, "An upper limit to kinetic fragility in glassforming liquids", J. Chem. Phys. 134, 044522 (2011).
- [291] J. Kincs und S. W. Martin, "Non-Arrhenius Conductivity in Glass: Mobility and Conductivity Saturation Effects", Phys. Rev. Lett. 76, 70–73 (1996).
- [292] J. Jackle, "Models of the glass transition", Rep. Prog. Phys. 49, 171–231 (1986).
- [293] M. Ingram, "A new mechanism of ionic conduction in glass", Mater. Chem. Phys. 23, 51–61 (1989).
- [294] M. L. Williams, R. F. Landel und J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids", J. Am. Chem. Soc. 77, 3701–3707 (1955).
- [295] M. H. Cohen und D. Turnbull, "Molecular Transport in Liquids and Glasses", J. Chem. Phys. **31**, 1164–1169 (1959).
- [296] G. P. Johari und M. Goldstein, "Viscous Liquids and the Glass Transition. III. Secondary Relaxations in Aliphatic Alcohols and Other Nonrigid Molecules", J. Chem. Phys. 55, 4245–4252 (1971).
- [297] K. L. Ngai, P. Lunkenheimer, C. León, U. Schneider, R. Brand und A. Loidl, "Nature and properties of the Johari-Goldstein β-relaxation in the equilibrium liquid state of a class of glass-formers", J. Chem. Phys. 115, 1405–1413 (2001).
- [298] L. Andreozzi, C. Donati, M. Giordano und D. Leporini, "Fractional Debye-Stokes-Einstein Law in Polymeric Liquid Crystals", MRS Online Proc. Lib. 407, 233–238 (1995).
- [299] L. Andreozzi, A. D. Schino, M. Giordano und D. Leporini, "A study of the Debye - Stokes - Einstein law in supercooled fluids", J. Phys. Condens. Matter 8, 9605–9608 (1996).

- [300] K. R. Harris, "Relations between the Fractional Stokes-Einstein and Nernst-Einstein Equations and Velocity Correlation Coefficients in Ionic Liquids and Molten Salts", J. Phys. Chem. B 114, 9572–9577 (2010).
- [301] G. Tarjus und D. Kivelson, "Breakdown of the Stokes-Einstein relation in supercooled liquids", J. Chem. Phys. 103, 3071–3073 (1995).
- [302] L. Andreozzi, A. D. Schino, M. Giordano und D. Leporini, "Evidence of a fractional Debye-Stokes-Einstein law in supercooled o-terphenyl", Europhys. Lett. 38, 669–674 (1997).
- [303] G. Diezemann, H. Sillescu, G. Hinze und R. Böhmer, "Rotational correlation functions and apparently enhanced translational diffusion in a free-energy landscape model for the α relaxation in glass-forming liquids", Phys. Rev. E 57, 4398–4410 (1998).
- [304] K. L. Ngai, "Alternative Explanation of the Difference between Translational Diffusion and Rotational Diffusion in Supercooled Liquids", J. Phys. Chem. B 103, 10684–10694 (1999).
- [305] K. Geirhos, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Johari-Goldstein Relaxation Far Below $T_{\rm g}$: Experimental Evidence for the Gardner Transition in Structural Glasses?", Phys. Rev. Lett. **120**, 085705 (2018).
- [306] Y. Hinz, J. Beerwerth und R. Böhmer, "Anion dynamics and motional decoupling in a glycerol-choline chloride deep eutectic solvent studied by oneand two-dimensional ³⁵Cl NMR", Phys. Chem. Chem. Phys. 25, 28130–28140 (2023).
- [307] L. Wu und S. R. Nagel, "Secondary relaxation ino-terphenyl glass", Phys. Rev. B 46, 11198–11200 (1992).
- [308] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz und E. Rössler, "The dielectric response of simple organic glass formers", J. Mol. Struct. 479, 201–218 (1999).
- [309] K. L. Ngai, "An extended coupling model description of the evolution of dynamics with time in supercooled liquids and ionic conductors", J. Condens. Matter Phys. 15, S1107–S1125 (2003).

- [310] K. L. Ngai und M. Paluch, "Classification of secondary relaxation in glassformers based on dynamic properties", J. Chem. Phys. 120, 857–873 (2004).
- [311] M. Goldstein, "The past, present, and future of the Johari-Goldstein relaxation", J. Non-Cryst. Solids 357, 249–250 (2011).
- [312] J. Vij und G. Power, "Physical ageing and the Johari-Goldstein relaxation in molecular glasses", J. Non-Cryst. Solids 357, 783–792 (2011).
- [313] L. Gao, Y. Sun und H.-B. Yu, "Mobility percolation as a source of Johari-Goldstein relaxation in glasses", Phys. Rev. B 108, 014201 (2023).
- [314] G. P. Johari und M. Goldstein, "Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules", J. Chem. Phys. 53, 2372–2388 (1970).
- [315] G. P. Johari, "Glass transition and secondary relaxations in molecular liquids and crystals", Ann. N. Y. Acad. Sci. 279, 117–140 (1976).
- [316] F. H. Stillinger und T. A. Weber, "Packing Structures and Transitions in Liquids and Solids", Science 225, 983–989 (1984).
- [317] R. Brand, P. Lunkenheimer, U. Schneider und A. Loidl, "Is There an Excess Wing in the Dielectric Loss of Plastic Crystals?", Phys. Rev. Lett. 82, 1951– 1954 (1999).
- [318] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Excess Wing in the Dielectric Loss of Glass Formers: A Johari-Goldstein β Relaxation?", Phys. Rev. Lett. 84, 5560–5563 (2000).
- [319] J. Wiedersich, T. Blochowicz, S. Benkhof, A. Kudlik, N. V. Surovtsev, C. Tschirwitz, V. N. Novikov und E. Rössler, "Fast and slow relaxation processes in glasses", J. Condens. Matter Phys. 11, A147–A156 (1999).
- [320] P. Lunkenheimer, R. Wehn, T. Riegger und A. Loidl, "Excess wing in the dielectric loss of glass formers: further evidence for a β-relaxation", J. Non-Cryst. Solids **307-310**, 336–344 (2002).
- [321] M. Paluch, R. Casalini, S. Hensel-Bielowka und C. M. Roland, "Effect of pressure on the α relaxation in glycerol and xylitol", J. Chem. Phys. 116, 9839–9844 (2002).
- [322] P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Dynamic Processes at the Glass Transition", in Advances in Solid State Physics Volume 41 (Springer, Berlin, 2001), S. 405–417.
- [323] A. Döß, M. Paluch, H. Sillescu und G. Hinze, "From Strong to Fragile Glass Formers: Secondary Relaxation in Polyalcohols", Phys. Rev. Lett. 88, 095701 (2002).
- [324] R. Casalini und C. M. Roland, "Excess wing in the dielectric loss spectra of propylene glycol oligomers at elevated pressure", Phys. Rev. B 69, 094202 (2004).
- [325] R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegría und J. Colmenero, "The merging of the dielectric α- and β-relaxations in poly-(methyl methacrylate)", J. Chem. Phys. 109, 7546–7555 (1998).
- [326] D. Doraiswamy, "The Origins of Rheology: A Short Historical Excursion.", Rheol. Bull. 71, 1–9 (2002).
- [327] N. Phan-Thien, Understanding Viscoelasticity (Springer, Berlin, 2002) Kap. 2, S. 27–38.
- [328] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern, 5. Aufl. (Vincentz Network, Hannover, 2016) Kap. 2, S. 23–35.
- [329] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern, 5. Aufl. (Vincentz Network, Hannover, 2016) Kap. 5, S. 107–120.
- [330] A. Y. Malkin und A. I. Isayev, *Rheology: Concepts, Methods, and Applications*,
 4. Aufl. (ChemTec Publishing, Toronto, 2022) Kap. 2, S. 45–122.
- [331] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern, 5. Aufl. (Vincentz Network, Hannover, 2016) Kap. 8, S. 149–238.
- [332] V. Verney und A. Michel, "Representation of the rheological properties of polymer melts in terms of complex fluidity", Rheol. Acta 28, 54–60 (1989).

- [333] N. W. Tschoegl, "The Modelling of Multimodal Distributions of Respondence Times", in *The Phenomenological Theory of Linear ViscoelasticBehavior:* An Introduction (Springer-Verlag, 1989), S. 489–507.
- [334] E. Donth, M. Beiner, S. Reissig, J. Korus, F. Garwe, S. Vieweg, S. Kahle, E. Hempel und K. Schröter, "Fine Structure of the Main Transition in Amorphous Polymers: Entanglement Spacing and Characteristic Length of the Glass Transition. Discussion of Examples", Macromol. 29, 6589–6600 (1996).
- [335] B. Jakobsen, K. Niss und N. B. Olsen, "Dielectric and shear mechanical alpha and beta relaxations in seven glass-forming liquids", J. Chem. Phys. 123, 234511 (2005).
- [336] S. P. Bierwirth, R. Böhmer und C. Gainaru, "Generic Primary Mechanical Response of Viscous Liquids", Phys. Rev. Lett. **119**, 248001 (2017).
- [337] S. J. Havriliak, "Basic Concepts", in Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials: Analysis, Interpretation, and Application to Polymers (Hanser Publishers, 1997), S. 1–30.
- [338] K. Schröter und E. Donth, "Viscosity and shear response at the dynamic glass transition of glycerol", J. Chem. Phys. 113, 9101–9108 (2000).
- [339] L. Röwekamp, K. Moch, C. Gainaru und R. Böhmer, "Predicting Dielectric and Shear-Rheology Properties of Glass-Forming Pharmaceutical Liquids from Each Other: Applications and Limitations", Mol. Pharmaceutics. 19, 1586–1597 (2022).
- [340] M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek und V. Gaurina Srček, "A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids", Ecotoxicol. Environ. Saf. 99, 1–12 (2014).
- [341] Q. Zhang, Q. Wang, S. Zhang, X. Lu und X. Zhang, "Electrodeposition in Ionic Liquids", ChemPhysChem 17, 335–351 (2015).
- [342] I. Wazeer, M. Hayyan und M. K. Hadj-Kali, "Deep eutectic solvents: designer fluids for chemical processes", J. Chem. Technol. Biotechnol. 93, 945–958 (2017).

- [343] I. Pacheco-Fernández und V. Pino, "Green solvents in analytical chemistry", Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 18, 42–50 (2019).
- [344] M. J. Earle und K. R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future", Pure Appl. Chem. 72, 1391–1398 (2000).
- [345] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno und B. Scrosati, "Ionicliquid materials for the electrochemical challenges of the future", Nat. Mater 8, 621–629 (2009).
- [346] B. Wang, L. Qin, T. Mu, Z. Xue und G. Gao, "Are Ionic Liquids Chemically Stable?", Chem. Rev. 117, 7113–7131 (2017).
- [347] A. J. Greer, J. Jacquemin und C. Hardacre, "Industrial Applications of Ionic Liquids", Molecules 25, 5207 (2020).
- [348] M. Deetlefs und K. R. Seddon, "Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations", Green Chem. 12, 17–30 (2010).
- [349] T. P. Thuy Pham, C.-W. Cho und Y.-S. Yun, "Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review", Water Res. 44, 352–372 (2010).
- [350] A. Jordan und N. Gathergood, "Biodegradation of ionic liquids a critical review", Chem. Soc. Rev. 44, 8200–8237 (2015).
- [351] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed und V. Tambyrajah, "Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains", Chem. Commun., 2010–2011 (2001).
- [352] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed und V. Tambyrajah, "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures", Chem. Commun., 70–71 (2002).
- [353] A. P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies und R. K. Rasheed, "Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids", J. Am. Chem. Soc. **126**, 9142 (2004).

- [354] A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder und D. Wilson, "Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations", Chem. Eur. J. 13, 6495–6501 (2007).
- [355] C. Florindo, F. S. Oliveira, L. P. N. Rebelo, A. M. Fernandes und I. M. Marrucho, "Insights into the Synthesis and Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Cholinium Chloride and Carboxylic Acids", ACS Sustain. Chem. Eng. 2, 2416–2425 (2014).
- [356] D. V. Wagle, C. A. Deakyne und G. A. Baker, "Quantum Chemical Insight into the Interactions and Thermodynamics Present in Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents", J. Phys. Chem. B 120, 6739 (2016).
- [357] S. Sahu, S. Banu, A. K. Sahu, B. P. Kumar und A. K. Mishra, "Molecularlevel insights into inherent heterogeneity of maline deep eutectic system", J. Mol. Liq. 350, 118478 (2022).
- [358] Y. Marcus, "The Entropy of Deep Eutectic Solvent Formation", Entropy 20, 524 (2018).
- [359] M. A. R. Martins, S. P. Pinho und J. A. P. Coutinho, "Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures", J. Solution. Chem. 48, 962–982 (2018).
- [360] S. Kaur, A. Gupta und H. K. Kashyap, "Nanoscale Spatial Heterogeneity in Deep Eutectic Solvents", J. Phys. Chem. B 120, 6712–6720 (2016).
- [361] T. El Achkar, H. Greige-Gerges und S. Fourmentin, "Basics and properties of deep eutectic solvents: a review", Environ. Chem. Lett. 19, 3397–3408 (2021).
- [362] M. Francisco, A. van den Bruinhorst und M. C. Kroon, "Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents", Angew. Chem., Int. Ed. 52, 3074–3085 (2013).
- [363] M. E. Di Pietro und A. Mele, "Deep eutectics and analogues as electrolytes in batteries", J. Mol. Liq. 338, 116597 (2021).

- [364] W. Chen, Z. Xue, J. Wang, J. Jiang, X. Zhao und T. Mu, "Investigation on the Thermal Stability of Deep Eutectic Solvents", Acta Phys.-Chim. Sin. 34, 904–911 (2018).
- [365] K. Radošević, M. Cvjetko Bubalo, V. Gaurina Srček, D. Grgas, T. Landeka Dragičević und I. Radojčić Redovniković, "Evaluation of toxicity and biodegradability of choline chloride based deep eutectic solvents", Ecotoxicol. Environ. Saf. **112**, 46–53 (2015).
- [366] B.-Y. Zhao, P. Xu, F.-X. Yang, H. Wu, M.-H. Zong und W.-Y. Lou, "Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from Sophora japonica", ACS Sustain. Chem. Eng. 3, 2746–2755 (2015).
- [367] G. García, S. Aparicio, R. Ullah und M. Atilhan, "Deep Eutectic Solvents: Physicochemical Properties and Gas Separation Applications", Energy Fuels 29, 2616–2644 (2015).
- [368] H. Vanda, Y. Dai, E. G. Wilson, R. Verpoorte und Y. H. Choi, "Green solvents from ionic liquids and deep eutectic solvents to natural deep eutectic solvents", C. R. Chim. 21, 628–638 (2018).
- [369] Y. H. Choi, J. van Spronsen, Y. Dai, M. Verberne, F. Hollmann, I. W. Arends, G.-J. Witkamp und R. Verpoorte, "Are Natural Deep Eutectic Solvents the Missing Link in Understanding Cellular Metabolism and Physiology?", Plant Physiol. 156, 1701–1705 (2011).
- [370] M. Hayyan, M. A. Hashim, A. Hayyan, M. A. Al-Saadi, I. M. AlNashef, M. E. Mirghani und O. K. Saheed, "Are deep eutectic solvents benign or toxic?", Chemosphere 90, 2193–2195 (2013).
- [371] P. T. Anastas und T. C. Williamson, "Green Chemistry: An Overview", in *Green Chemistry*, hrsg. von P. T. Anastas und T. C. Williamson, ACS Symposium Series, Vol. 626 (American Chemical Society, Washington DC, 1996), S. 1–17.

- [372] K. M. Jeong, J. Ko, J. Zhao, Y. Jin, D. E. Yoo, S. Y. Han und J. Lee, "Multi-functioning deep eutectic solvents as extraction and storage media for bioactive natural products that are readily applicable to cosmetic products", J. Clean. Prod. 151, 87–95 (2017).
- [373] A. Gutiérrez, S. Aparicio und M. Atilhan, "Design of arginine-based therapeutic deep eutectic solvents as drug solubilization vehicles for active pharmaceutical ingredients", Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 10621–10634 (2019).
- [374] A. Roda, F. Santos, A. A. Matias, A. Paiva und A. R. C. Duarte, "Design and processing of drug delivery formulations of therapeutic deep eutectic systems for tuberculosis", J. Supercrit. Fluids 161, 104826 (2020).
- [375] C. Villa, D. Caviglia, F. S. Robustelli della Cuna, G. Zuccari und E. Russo, "NaDES Application in Cosmetic and Pharmaceutical Fields: An Overview", Gels 10, 107 (2024).
- [376] P. Liu, J.-W. Hao, L.-P. Mo und Z.-H. Zhang, "Recent advances in the application of deep eutectic solvents as sustainable media as well as catalysts in organic reactions", RSC Adv. 5, 48675–48704 (2015).
- [377] J. García-Álvarez, "Deep Eutectic Mixtures: Promising Sustainable Solvents for Metal-Catalysed and Metal-Mediated Organic Reactions", Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 5147–5157 (2015).
- [378] X. Li und K. H. Row, "Development of deep eutectic solvents applied in extraction and separation", J. Sep. Sci. 39, 3505–3520 (2016).
- [379] Y. Chen, C. Liu, S. Guo, T. Mu, L. Wei und Y. Lu, "CO2 capture and conversion to value-added products promoted by MXene-based materials", Green Energy Environ. 7, 394–410 (2022).
- [380] K. Shahbaz, F. S. Mjalli, M. Hashim und I. M. ALNashef, "Using Deep Eutectic Solvents for the Removal of Glycerol from Palm Oil-Based Biodiesel", J. Appl. Sci. 10, 3349–3354 (2010).
- B. Tang, H. Zhang und K. H. Row, "Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples", J. Sep. Sci. 38, 1053–1064 (2015).

- [382] P. Maheshwari, M. B. Haider, M. Yusuf, J. J. Klemeš, A. Bokhari, M. Beg, A. Al-Othman, R. Kumar und A. K. Jaiswal, "A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts", J. Clean. Prod. 355, 131588 (2022).
- [383] K. Haerens, E. Matthijs, A. Chmielarz und B. Van der Bruggen, "The use of ionic liquids based on choline chloride for metal deposition: A green alternative?", J. Environ. Manage. 90, 3245–3252 (2009).
- [384] S. Ruggeri, F. Poletti, C. Zanardi, L. Pigani, B. Zanfrognini, E. Corsi, N. Dossi, M. Salomäki, H. Kivelä, J. Lukkari und F. Terzi, "Chemical and electrochemical properties of a hydrophobic deep eutectic solvent", Electrochim. Acta 295, 124–129 (2019).
- [385] A. Khalid, S. Tahir, A. R. Khalid, M. A. Hanif, Q. Abbas und M. Zahid, "Breaking new grounds: metal salts based-deep eutectic solvents and their applications- a comprehensive review", Green Chem. 26, 2421–2453 (2024).
- [386] C. Xu, B. Li, H. Du und F. Kang, "Energetic Zinc Ion Chemistry: The Rechargeable Zinc Ion Battery", Angew. Chem., Int. Ed. 51, 933–935 (2011).
- [387] G. M. Thorat, V.-C. Ho und J. Mun, "Zn-Based Deep Eutectic Solvent as the Stabilizing Electrolyte for Zn Metal Anode in Rechargeable Aqueous Batteries", Front. Chem. 9, 825807 (2022).
- [388] L. Geng, J. Meng, X. Wang, C. Han, K. Han, Z. Xiao, M. Huang, P. Xu, L. Zhang, L. Zhou und L. Mai, "Eutectic Electrolyte with Unique Solvation Structure for High-Performance Zinc-Ion Batteries", Angew. Chem., Int. Ed. 61, e202206717 (2022).
- [389] A. R. Mainar, E. Iruin, L. C. Colmenares, A. Kvasha, I. de Meatza, M. Bengoechea, O. Leonet, I. Boyano, Z. Zhang und J. A. Blazquez, "An overview of progress in electrolytes for secondary zinc-air batteries and other storage systems based on zinc", J. Energy Storage 15, 304–328 (2018).
- [390] Y. Lv, Y. Xiao, L. Ma, C. Zhi und S. Chen, "Recent Advances in Electrolytes for "Beyond Aqueous" Zinc-Ion Batteries", Adv. Mater. 34, 2106409 (2021).

- [391] H. Liang, H. Li, Z. Wang, F. Wu, L. Chen und X. Huang, "New Binary Room-Temperature Molten Salt Electrolyte Based on Urea and LiTFSI", J. Phys. Chem. B 105, 9966–9969 (2001).
- [392] V. Lesch, A. Heuer, B. R. Rad, M. Winter und J. Smiatek, "Atomistic insights into deep eutectic electrolytes: the influence of urea on the electrolyte salt LiTFSI in view of electrochemical applications", Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 28403–28408 (2016).
- [393] H. Cruz, N. Jordao, A. L. Pinto, M. Dionisio, L. A. Neves und L. C. Branco, "Alkaline Iodide-Based Deep Eutectic Solvents for Electrochemical Applications", ACS Sustain. Chem. Eng. 8, 10653–10663 (2020).
- [394] D. Dhingra, Bhawna und S. Pandey, "Effect of lithium chloride on the density and dynamic viscosity of choline chloride/urea deep eutectic solvent in the temperature range (303.15-358.15) K", J. Chem. Thermodyn. 130, 166–172 (2019).
- [395] S. Barik, M. Chakraborty und M. Sarkar, "How Does Addition of Lithium Salt Influence the Structure and Dynamics of Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents?", J. Phys. Chem. B 124, 2864–2878 (2020).
- [396] G. de Araujo Lima e Souza, M. E. Di Pietro, F. Castiglione, V. Vanoli und A. Mele, "Insights into the Effect of Lithium Doping on the Deep Eutectic Solvent Choline Chloride:Urea", Materials 15, 7459 (2022).
- [397] H. Moradi und N. Farzi, "The investigation of deep eutectic electrolyte based on Choline Chloride: Ethylene glycol in 1:3 M ratio and lithium hexafluorophosphate salt for application in Lithium-Ion batteries", J. Mol. Liq. 360, 119476 (2022).
- [398] M. E. Di Pietro, K. Goloviznina, A. van den Bruinhorst, G. de Araujo Lima e Souza, M. Costa Gomes, A. A. H. Padua und A. Mele, "Lithium Salt Effects on the Liquid Structure of Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent", ACS Sustain. Chem. Eng. 10, 11835–11845 (2022).

- [399] B. B. Hansen, S. Spittle, B. Chen, D. Poe, Y. Zhang, J. M. Klein, A. Horton, L. Adhikari, T. Zelovich, B. W. Doherty, B. Gurkan, E. J. Maginn, A. Ragauskas, M. Dadmun, T. A. Zawodzinski, G. A. Baker, M. E. Tuckerman, R. F. Savinell und J. R. Sangoro, "Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications", Chem. Rev. **121**, 1232–1285 (2020).
- [400] A. P. Abbott, G. Capper und S. Gray, "Design of Improved Deep Eutectic Solvents Using Hole Theory", ChemPhysChem 7, 803–806 (2006).
- [401] A. Abo-Hamad, M. Hayyan, M. A. AlSaadi und M. A. Hashim, "Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology", J. Chem. Eng. 273, 551–567 (2015).
- [402] A. P. Abbott, R. C. Harris und K. S. Ryder, "Application of Hole Theory to Define Ionic Liquids by their Transport Properties", J. Phys. Chem. B 111, 4910–4913 (2007).
- [403] Y. Dai, G.-J. Witkamp, R. Verpoorte und Y. H. Choi, "Tailoring properties of natural deep eutectic solvents with water to facilitate their applications", Food Chem. 187, 14–19 (2015).
- [404] V. Agieienko und R. Buchner, "Densities, Viscosities, and Electrical Conductivities of Pure Anhydrous Reline and Its Mixtures with Water in the Temperature Range (293.15 to 338.15) K", J. Chem. Eng. Data 64, 4763– 4774 (2019).
- [405] F. Gabriele, M. Chiarini, R. Germani und N. Spreti, "Understanding the role of temperature in structural changes of choline chloride/glycols deep eutectic solvents", J. Mol. Liq. 385, 122332 (2023).
- [406] O. S. Hammond, D. T. Bowron und K. J. Edler, "The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution", Angew. Chem., Int. Ed. 56, 9782–9785 (2017).
- [407] C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu, X. Lu und X. Ji, "The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents", Chem. Soc. Rev. 47, 8685 (2018).

- [408] A. T. Celebi, T. J. H. Vlugt und O. A. Moultos, "Structural, Thermodynamic, and Transport Properties of Aqueous Reline and Ethaline Solutions from Molecular Dynamics Simulations", J. Phys. Chem. B 123, 11014–11025 (2019).
- [409] S. Kaur, A. Gupta und H. K. Kashyap, "How Hydration Affects the Microscopic Structural Morphology in a Deep Eutectic Solvent", J. Phys. Chem. B 124, 2230–2237 (2020).
- [410] R. Contreras, L. Lodeiro, N. Rozas-Castro und R. Ormazábal-Toledo, "On the role of water in the hydrogen bond network in DESs: an ab initio molecular dynamics and quantum mechanical study on the urea-betaine system", Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 1994–2004 (2021).
- [411] K. Mukherjee, A. Das, S. Choudhury, A. Barman und R. Biswas, "Dielectric Relaxations of (Acetamide + Electrolyte) Deep Eutectic Solvents in the Frequency Window, 0.2 ≤ ν/GHz ≤ 50: Anion and Cation Dependence", J. Phys. Chem. B 119, 8063–8071 (2015).
- [412] A. Faraone, D. V. Wagle, G. A. Baker, E. C. Novak, M. Ohl, D. Reuter, P. Lunkenheimer, A. Loidl und E. Mamontov, "Glycerol Hydrogen-Bonding Network Dominates Structure and Collective Dynamics in a Deep Eutectic Solvent", J. Phys. Chem. B 122, 1261–1267 (2018).
- [413] K. Mukherjee, S. Das, E. Tarif, A. Barman und R. Biswas, "Dielectric relaxation in acetamide + urea deep eutectics and neat molten urea: Origin of time scales via temperature dependent measurements and computer simulations", J. Chem. Phys. 149, 124501 (2018).
- [414] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J.-Y. Sanchez und S. Passerini, "Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent", ChemSusChem 7, 2939–2946 (2014).
- [415] M. Ishikawa, H. Kamohara, M. Morita und Y. Matsuda, "Li(CF₃SO₂)₂N as an electrolytic salt for rechargeable lithium batteries with graphitized mesocarbon microbeads anodes", J. Power Sources **62**, 229–232 (1996).

- [416] L. Smith und B. Dunn, "Opening the window for aqueous electrolytes", Science 350, 918–918 (2015).
- [417] A. Webber, "Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, and Their Mixtures", J. Electrochem. Soc. **138**, 2586–2590 (1991).
- [418] M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha und A. da Silva César, "Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability", Renew. Sustain. Energy Rev. 88, 109–122 (2018).
- [419] P. Lunkenheimer, S. Kastner, M. Köhler und A. Loidl, "Temperature development of glassy α-relaxation dynamics determined by broadband dielectric spectroscopy", Phys. Rev. E 81, 051504 (2010).
- [420] U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand und A. Loidl, "Dielectric and far-infrared spectroscopy of glycerol", J. Non-Cryst. Solids 235-237, 173–179 (1998).
- [421] C. A. Staples, J. B. Williams, G. R. Craig und K. M. Roberts, "Fate, effects and potential environmental risks of ethylene glycol: a review", Chemosphere 43, 377–383 (2001).
- [422] B. P. Jordan, R. J. Sheppard und S. Szwarnowski, "The dielectric properties of formamide, ethanediol and methanol", J. Phys. D: Appl. Phys. 11, 695– 701 (1978).
- [423] F. Kremer, A. Huwe, M. Arndt, P. Behrens und W. Schwieger, "How many molecules form a liquid?", J. Condens. Matter Phys. 11, A175–A188 (1999).
- [424] N. V. Lifanova, T. M. Usacheva und M. V. Zhuravlev, "Equilibrium and relaxation dielectric properties of 1,2-ethanediol", Russ. J. Phys. Chem. A 81, 820–828 (2007).
- [425] M. Frauenkron, J.-P. Melder, G. Ruider, R. Rossbacher und H. Höke, *Etha-nolamines and Propanolamines* (Wiley-VCH, Weinheim, 2002).

- [426] C. Fanali, V. Gallo, S. Della Posta, L. Dugo, L. Mazzeo, M. Cocchi, V. Piemonte und L. De Gara, "Choline Chloride-Lactic Acid-Based NADES As an Extraction Medium in a Response Surface Methodology-Optimized Method for the Extraction of Phenolic Compounds from Hazelnut Skin", Molecules 26, 2652 (2021).
- [427] D. I. Al-Risheq, M. Nasser, H. Qiblawey, I. A. Hussein und A. Benamor, "Choline chloride based natural deep eutectic solvent for destabilization and separation of stable colloidal dispersions", Sep. Purif. Technol. 255, 117737 (2021).
- [428] M. L. Picchio, D. Minudri, D. Mantione, M. Criado-Gonzalez, G. Guzmán-González, R. Schmarsow, A. J. Müller, L. C. Tomé, R. J. Minari und D. Mecerreyes, "Natural Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Phenolic Compounds as Efficient Bioadhesives and Corrosion Protectors", ACS Sustain. Chem. Eng. 10, 8135–8142 (2022).
- [429] J. Lin, E. Pozharski und M. A. Wilson, "Short Carboxylic Acid–Carboxylate Hydrogen Bonds Can Have Fully Localized Protons", Biochemistry 56, 391– 402 (2016).
- [430] T. Gailus, H. Krah, V. Kühnel, A. Rupprecht und U. Kaatze, "Carboxylic acids in aqueous solutions: Hydrogen bonds, hydrophobic effects, concentration fluctuations, ionization, and catalysis", J. Chem. Phys. 149, 244503 (2018).
- [431] N. Tekin, M. Cebe und Ç. Tarımcı, "Polarizabilities and dipole moments of benzaldehyde, benzoic acid and oxalic acid in polar and nonpolar solvents", Chem. Phys. **300**, 239–246 (2004).
- [432] M. Samsonowicz, "Molecular structure of phenyl- and phenoxyacetic acids spectroscopic and theoretical study", Spectrochim. Acta, Part A 118, 1086– 1097 (2014).
- [433] E. Vilaseca, E. Perez und F. Mata, "Evaluation of the dioxane effect on the dipole moment of malonic acid", Chem. Phys. Lett. 132, 305–310 (1986).

- [434] S. Yasmin, W.-B. Sheng, C.-Y. Peng, A.-u. Rahman, D.-F. Liao, M. I. Choudhary und W. Wanga, "Highly efficient and green esterification of carboxylic acids in deep eutectic solvents without any other additives", Synth. Commun. 48, 68–75 (2017).
- [435] N. Rodriguez Rodriguez, A. van den Bruinhorst, L. J. B. M. Kollau, M. C. Kroon und K. Binnemans, "Degradation of Deep-Eutectic Solvents Based on Choline Chloride and Carboxylic Acids", ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 11521–11528 (2019).
- [436] X. Meng, K. Ballerat-Busserolles, P. Husson und J.-M. Andanson, "Impact of water on the melting temperature of urea + choline chloride deep eutectic solvent", New J. Chem. 40, 4492–4499 (2016).
- [437] Y. Wang, N. Li, S. Jiang und X. Chen, "Application of Extraction and Determination Based on Deep Eutectic Solvents in Different Types of Environmental Samples", Water 14, 46 (2021).
- [438] V. Agieienko und R. Buchner, "Dielectric relaxation of deep eutectic solvent + water mixtures: structural implications and application to microwave heating", Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 20466–20476 (2020).
- [439] A. Jani, B. Malfait und D. Morineau, "On the coupling between ionic conduction and dipolar relaxation in deep eutectic solvents: Influence of hydration and glassy dynamics", J. Chem. Phys. 154, 164508 (2021).
- [440] L. Weng und M. Toner, "Janus-faced role of water in defining nanostructure of choline chloride/glycerol deep eutectic solvent", Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 22455–22462 (2018).
- [441] R. P. Ruiz, "Karl Fischer Titration", Curr. protoc. food anal. chem. **0**, A1.1.1–A.2C.2 (2001).
- [442] W. Fischer, S. Beil und K.-D. Krenn, "Zum Mechanismus von Karl-Fischerund Bunsen-Reaktion", Anal. Chim. Acta 257, 165–171 (1992).
- [443] E. Scholz, Karl-Fischer-Titration: Methoden zur Wasserbestimmung, 1. Aufl., Anleitungen fur die chemische Laboratoriumspraxis 20 (Springer, Berlin, 1984).

- [444] K. Fischer, "Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern", Angew. Chem. 48, 394–396 (1935).
- [445] K. Schöffski, "Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration", Chem. Unserer Zeit 34, 170–175 (2000).
- [446] P. Lunkenheimer, M. Michl, T. Bauer und A. Loidl, "Investigation of nonlinear effects in glassy matter using dielectric methods", Eur. Phys. J. Spec. Top. 226, 3157–3183 (2017).
- [447] R. Böhmer, M. Maglione, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Radio-frequency dielectric measurements at temperatures from 10 to 450 K", J. Appl. Phys. 65, 901–904 (1989).
- [448] U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand und A. Loidl, "Wide range dielectric spectroscopy on glass-forming materials: An experimental overview", Ferroelectrics 249, 89–98 (2001).
- [449] Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG, Montabaur, Alpha-A High Resolution Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain-Phase Modular Measurement System, 3.4 (2017).
- [450] P. Ehrlich, L. E. Amborski und R. L. Burton, "Dielectric properties of Teflon from room temperature to 314°C and from frequencies of 10² to 10⁵ c/s", in 1953 Conference on Electrical Insulation (1953).
- [451] Agilent Technologies Inc., Agilent Impedance Measurement Handbook, 4. Aufl. (2013).
- [452] P. Lunkenheimer, "Dielectric spectroscopy of glassy dynamics", Habilitationsschrift (1999).
- [453] G. Schaumburg, "Novocontrol cryosystem for dielectric applications improved by the new Quatro 4.0 controller", Dielectrics Newsletter 4 (1995).
- [454] *Quatro Cryosystem 4.6, Owner's Manual*, Novocontrol Technologies (Novocontrol Technologies, Montabaur, 2004).

- [455] CTI-Cryogenics Helix Technology Corperation, Multiple Uses of Model 22C/350C Cryodyne Refrigerators (Mansfield Corporate Center, Mansfield, 2002).
- [456] T. G. Mezger, Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotationsund Oszillations-Rheometern, 5. Aufl. (Vincentz Network, Hannover, 2016) Kap. 10, S. 262–328.
- [457] Malvern Instruments Limited, A Basic Introduction to Rheology, Whitepaper (Malvern, 2016).
- [458] S. P. Bierwirth, C. Gainaru und R. Böhmer, "Communication: Correlation of terminal relaxation rate and viscosity enhancement in supramolecular small-molecule liquids", J. Chem. Phys. 148, No. 221102 (2018).
- [459] PerkinElmer, DSC 8500 Installation and Hardware Guide (Shelton, 2017).
- [460] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, C. J. Montrose, C. J. Montrose, P. K. Gupta, M. A. DeBolt, J. F. Dill, B. E. Dom, P. W. Drake, A. J. Easteal, P. B. Elterman, R. P. Moeller, H. Sasabe und J. A. Wilder, "Structural relaxation in vitreous materials", Ann. N. York Acad. Sc. 279, 15–35 (1976).
- [461] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger und H.-J. Flammersheim, Differential Scanning Calorimetry, 2. Aufl. (Springer, Berlin, 2003) Kap. 2, S. 9–30.
- [462] G. P. Johari, "Determining vibrational heat capacity and thermal expansivity and their change at glass-liquid transition", J. Chem. Phys. 126, 114901 (2007).
- [463] Q. Zheng, Y. Zhang, M. Montazerian, O. Gulbiten, J. C. Mauro, E. D. Zanotto und Y. Yue, "Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry", Chem. Rev. 119, 7848–7939 (2019).
- [464] H. Cruz, N. Jordão, P. Amorim, M. Dionísio und L. C. Branco, "Deep Eutectic Solvents as Suitable Electrolytes for Electrochromic Devices", ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 2240–2249 (2018).
- [465] R. Keuleers, H. O. Desseyn, B. Rousseau und C. Van Alsenoy, "Vibrational Analysis of Urea", J. Phys. Chem. A 103, 4621–4630 (1999).

- [466] K. Duvvuri und R. Richert, "Binary Glass-Forming Materials: Mixtures of Sorbitol and Glycerol", J. Phys. Chem. B 108, 10451–10456 (2004).
- [467] L.-M. Wang, Y. Tian, R. Liu und R. Richert, "Structural Relaxation Dynamics in Binary Glass-Forming Molecular Liquids with Ideal and Complex Mixing Behavior", J. Phys. Chem. B 114, 3618–3622 (2010).
- [468] S. Kastner, M. Köhler, Y. Goncharov, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Highfrequency dynamics of type B glass formers investigated by broadband dielectric spectroscopy", J. Non-Cryst. Solids 357, 510–514 (2011).
- [469] 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, 194501 (2020).
- [470] Y. Wang, "Low-frequency dynamics in ionic liquids: comparison of experiments and the random barrier model", Phys. Chem. Chem. Phys. 24, 16501–16511 (2022).
- [471] J. Beerwerth, S. P. Bierwirth, J. Adam, C. Gainaru und R. Böhmer, "Local and global dynamics of the viscous ion conductors 2 Ca(NO₃)₂-3 KNO₃ and 2 Ca(NO₃)₂-3 RbNO₃ probed by ⁸⁷Rb nuclear magnetic resonance and shear rheology", J. Chem. Phys. **150**, 194503 (2019).
- [472] C. Cramer, K. Funke, M. Buscher, A. Happe, T. Saatkamp und D. Wilmer, "Ion dynamics in glass-forming systems: II. Conductivity spectra above the glass transformation temperature", Philos. Mag. B 71, 713–719 (1995).
- [473] C. J. Jafta, C. Bridges, L. Haupt, C. Do, P. Sippel, M. J. Cochran, S. Krohns, M. Ohl, A. Loidl, E. Mamontov, P. Lunkenheimer, S. Dai und X.-G. Sun, "Ion Dynamics in Ionic-Liquid-Based Li-Ion Electrolytes Investigated by Neutron Scattering and Dielectric Spectroscopy", ChemSusChem 11, 3512– 3523 (2018).
- [474] A. Nandy und J. Smiatek, "Mixtures of LiTFSI and urea: ideal thermodynamic behavior as key to the formation of deep eutectic solvents?", Phys. Chem. Chem. Phys. 21, 12279–12287 (2019).

- [475] C. D'Agostino, R. C. Harris, A. P. Abbott, L. F. Gladden und M. D. Mantle, "Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by ¹H pulsed field gradient NMR spectroscopy", Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 21383 (2011).
- [476] D. V. Wagle, G. A. Baker und E. Mamontov, "Differential Microscopic Mobility of Components within a Deep Eutectic Solvent", J. Phys. Chem. Lett. 6, 2924–2928 (2015).
- [477] Y. Zhang, D. Poe, L. Heroux, H. Squire, B. W. Doherty, Z. Long, M. Dadmun, B. Gurkan, M. E. Tuckerman und E. J. Maginn, "Liquid Structure and Transport Properties of the Deep Eutectic Solvent Ethaline", J. Phys. Chem. B 124, 5251–5264 (2020).
- [478] S. Pal, R. Roy und S. Paul, "Potential of a Natural Deep Eutectic Solvent, Glyceline, in the Thermal Stability of the Trp-Cage Mini-protein", J. Phys. Chem. B 124, 7598–7610 (2020).
- [479] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente und B. Giner, "The NADES glyceline as a potential Green Solvent: A comprehensive study of its thermophysical properties and effect of water inclusion", J. Chem. Thermodyn. 128, 164–172 (2019).
- [480] D. Lapeña, D. Errazquin, L. Lomba, C. Lafuente und B. Giner, "Ecotoxicity and biodegradability of pure and aqueous mixtures of deep eutectic solvents: glyceline, ethaline, and reline", Environ. Res. 28, 8812–8821 (2020).
- [481] Y. Hinz und R. Böhmer, "Deuteron magnetic resonance study of glyceline deep eutectic solvents: Selective detection of choline and glycerol dynamics", J. Chem. Phys. 156, 194506 (2022).
- [482] C. C. Fraenza, R. A. Elgammal, M. N. Garaga, S. Bhattacharyya, T. A. Zawodzinski und S. G. Greenbaum, "Dynamics of Glyceline and Interactions of Constituents: A Multitechnique NMR Study", J. Phys. Chem. B 126, 890–905 (2022).

- [483] S. Spittle, D. Poe, B. Doherty, C. Kolodziej, L. Heroux, M. A. Haque, H. Squire, T. Cosby, Y. Zhang, C. Fraenza, S. Bhattacharyya, M. Tyagi, J. Peng, R. A. Elgammal, T. Zawodzinski, M. Tuckerman, S. Greenbaum, B. Gurkan, C. Burda, M. Dadmun, E. J. Maginn und J. Sangoro, "Evolution of microscopic heterogeneity and dynamics in choline chloride-based deep eutectic solvents", Nat. Commun. 13, 219 (2022).
- [484] M. Wübbenhorst und J. van Turnhout, "Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling", J. Non-Cryst. Solids **305**, 40–49 (2002).
- [485] L. Ma, M. A. Schroeder, O. Borodin, T. P. Pollard, M. S. Ding, C. Wang und K. Xu, "Realizing high zinc reversibility in rechargeable batteries", Nat. Energy 5, 743–749 (2020).
- [486] F. Ahmed, D. Paterno, G. Singh und S. Suarez, "Ion transport in nonaqueous electrolyte mixtures of zinc chloride deep eutectic solvent (DES) and molecular solvents", Electrochim. Acta 462, 142784 (2023).
- [487] H. Tian, R. Cheng, L. Zhang, Q. Fang, P. Ma, Y. Lv und F. Wei, "A ZnCl2 nonaqueous deep-eutectic-solvent electrolyte for zinc-ion hybrid supercapacitors", Mater. Lett. **301**, 130237 (2021).
- [488] P. Kalhor, K. Ghandi, H. Ashraf und Z. Yu, "The structural properties of a ZnCl₂-ethylene glycol binary system and the peculiarities at the eutectic composition", Phys. Chem. Chem. Phys. 23, 13136–13147 (2021).
- [489] I. Alfurayj, C. C. Fraenza, Y. Zhang, R. Pandian, S. Spittle, B. Hansen, W. Dean, B. Gurkan, R. Savinell, S. Greenbaum, E. Maginn, J. Sangoro und C. Burda, "Solvation Dynamics of Wet Ethaline: Water is the Magic Component", J. Phys. Chem. B 125, 8888–8901 (2021).
- [490] P. J. Griffin, T. Cosby, A. P. Holt, R. S. Benson und J. R. Sangoro, "Charge Transport and Structural Dynamics in Carboxylic-Acid-Based Deep Eutectic Mixtures", J. Phys. Chem. B 118, 9378–9385 (2014).
- [491] C. D'Hondt und D. Morineau, "Dynamics of type V menthol-thymol deep eutectic solvents: Do they reveal non-ideality?", J. Mol. Liq. 365, 120145 (2022).

- [492] A. D. Pauric, I. C. Halalay und G. R. Goward, "Combined NMR and molecular dynamics modeling study of transport properties in sulfonamide based deep eutectic lithium electrolytes: LiTFSI based binary systems", Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 6657–6667 (2016).
- [493] T. Altamash, M. Atilhan, A. Aliyan, R. Ullah, M. Nasser und S. Aparicio, "Rheological, Thermodynamic, and Gas Solubility Properties of Phenylacetic Acid-Based Deep Eutectic Solvents", Chem. Eng. Technol. 40, 778–790 (2017).
- [494] S. Zahn, B. Kirchner und D. Mollenhauer, "Charge Spreading in Deep Eutectic Solvents", ChemPhysChem 17, 3354–3358 (2016).
- [495] Z. Naseem, R. A. Shehzad, A. Ihsan, J. Iqbal, M. Zahid, A. Pervaiz und G. Sarwari, "Theoretical investigation of supramolecular hydrogen-bonded choline chloride-based deep eutectic solvents using density functional theory", Chem. Phys. Lett. **769**, 138427 (2021).
- [496] M. N. Levandowski, T. C. Rozada, U. Z. Melo, E. A. Basso und B. C. Fiorin, "Conformational equilibrium of phenylacetic acid and its halogenated analogues through theoretical studies, NMR and IR spectroscopy", Spectrochim. Acta, Part A 174, 138–146 (2017).
- [497] Y. M. Jung, "Characterization of pH-dependent IR spectra of oxalic acid: Comparison of self-modeling curve resolution analysis with calculation of IR frequencies", Bull. Korean Chem. Soc. 24, 1333–1338 (2003).
- [498] E. M. S. Maçôas, R. Fausto, J. Lundell, M. Pettersson, L. Khriachtchev und M. Räsänen, "Conformational Analysis and Near-Infrared-Induced Rotamerization of Malonic Acid in an Argon Matrix", J. Phys. Chem. A 104, 11725–11732 (2000).
- [499] H. Cruz, A. L. Pinto, N. Jordão, L. A. Neves und L. C. Branco, "Alkali Iodide Deep Eutectic Solvents as Alternative Electrolytes for Dye Sensitized Solar Cells", Sustainable Chem. 2, 222–236 (2021).

- [500] P. Kalhor, Y.-Z. Zheng, H. Ashraf, B. Cao und Z.-W. Yu, "Influence of Hydration on the Structure and Interactions of Ethaline Deep-Eutectic Solvent: A Spectroscopic and Computational Study", ChemPhysChem 21, 995–1005 (2020).
- [501] L. Gontrani, M. Bonomo, N. V. Plechkova, D. Dini und R. Caminiti, "X-Ray structure and ionic conductivity studies of anhydrous and hydrated choline chloride and oxalic acid deep eutectic solvents", Phys.Chem. Chem. Phys. 20, 30120–30124 (2018).
- [502] C. Du, B. Zhao, X.-B. Chen, N. Birbilis und H. Yang, "Effect of water presence on choline chloride-2urea ionic liquid and coating platings from the hydrated ionic liquid", Sci. Rep. 6, 29225 (2016).
- [503] 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, 5147–5155 (2006).
- [504] A. Loidl und R. Böhmer, "Glass Transitions and Relaxation Phenomena in Orientational Glasses and Supercooled Plastic Crystals", in *Disorder Effects* on *Relaxational Processes*, hrsg. von R. Richert und A. Blumen (Springer, Berlin, 1994), S. 659–696.
- [505] L. C. Pardo, P. Lunkenheimer und A. Loidl, " α and β relaxation dynamics of a fragile plastic crystal", J. Chem. Phys. **124**, 124911 (2006).
- [506] L. P. Singh und S. S. N. Murthy, "Dielectric and calorimetric investigation of an unusual two-component plastic crystal: cyclohexanol-neopentylglycol", Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 5110 (2009).
- [507] M. A. Ramos, S. Vieira, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer, H. Schober, M. A. González, C. K. Loong und D. L. Price, "Quantitative Assessment of the Effects of Orientational and Positional Disorder on Glassy Dynamics", Phys. Rev. Lett. 78, 82–85 (1997).

- [508] M. Ramos, I. Shmyt'ko, E. Arnautova, R. Jiménez-Riobóo, V. Rodríguez-Mora, S. Vieira und M. Capitán, "On the phase diagram of polymorphic ethanol: Thermodynamic and structural studies", J. Non-Cryst. Solids 352, 4769–4775 (2006).
- [509] C. A. Angell, "Dynamic processes in ionic glasses", Chem. Rev. 90, 523–542 (1990).
- [510] R. Zorn, F. I. Mopsik, G. B. McKenna, L. Willner und D. Richter, "Dynamics of polybutadienes with different microstructures. 2. Dielectric response and comparisons with rheological behavior", J. Chem. Phys. 107, 3645–3655 (1997).
- [511] I. Chang und H. Sillescu, "Heterogeneity at the Glass Transition: Translational and Rotational Self-Diffusion", J. Phys. Chem. B 101, 8794–8801 (1997).
- [512] Y. Hinz und R. Böhmer, "²H and ¹³C nuclear spin relaxation unravels dynamic heterogeneities in deep eutectic solvents of ethylene glycol, glycerol, or urea with choline chloride", J. Chem. Phys. **159**, 224502 (2023).
- [513] K. L. Ngai, "Breakdown of Debye-Stokes-Einstein and Stokes-Einstein relations in glass-forming liquids: An explanation from the coupling model", Philos. Mag. B 79, 1783–1797 (1999).
- [514] S. R. Becker, P. H. Poole und F. W. Starr, "Fractional Stokes-Einstein and Debye-Stokes-Einstein Relations in a Network-Forming Liquid", Phys. Rev. Lett. 97, 055901 (2006).
- [515] M. G. Mazza, N. Giovambattista, H. E. Stanley und F. W. Starr, "Connection of translational and rotational dynamical heterogeneities with the breakdown of the Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in water", Phys. Rev. E 76, 031203 (2007).
- [516] J. Singh und P. P. Jose, "Violation of Stokes-Einstein and Stokes-Einstein-Debye relations in polymers at the gas-supercooled liquid coexistence", J. Condens. Matter Phys. 33, 055401 (2020).

- [517] G. C. Dugoni, M. E. Di Pietro, M. Ferro, F. Castiglione, S. Ruellan, T. Moufawad, L. Moura, M. F. Costa Gomes, S. Fourmentin und A. Mele, "Effect of Water on Deep Eutectic Solvent/β-Cyclodextrin Systems", ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 7277–7285 (2019).
- [518] H. Kivelä, M. Salomäki, P. Vainikka, E. Mäkilä, F. Poletti, S. Ruggeri, F. Terzi und J. Lukkari, "Correction to "The Effect of Water on a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent", J. Phys. Chem. B 126, 2324–2324 (2022).
- [519] H. Cruz, N. Jordão und L. C. Branco, "Deep eutectic solvents (DESs) as low-cost and green electrolytes for electrochromic devices", Green Chem. 19, 1653–1658 (2017).
- [520] R. Kind, O. Liechti, N. Korner, J. Hulliger, J. Dolinsek und R. Blinc, "Deuteron-magnetic-resonance study of the cluster formation in the liquid and supercooled-liquid state of 2-cyclooctylamino-5-nitropyridine", Phys. Rev. B 45, 7697–7703 (1992).
- [521] J. Douglas und D. Leporini, "Obstruction model of the fractional Stokes–Einstein relation in glass-forming liquids", J. Non-Cryst. Solids 235–237, 137–141 (1998).
- [522] K. L. Ngai, "On Enhanced Translational Diffusion or the Fractional Stokes-Einstein Relation Observed in a Supercooled Ionic Liquid", J. Phys. Chem. B 110, 26211–26214 (2006).
- [523] A. Dehaoui, B. Issenmann und F. Caupin, "Viscosity of deeply supercooled water and its coupling to molecular diffusion", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 112, 12020–12025 (2015).
- [524] M. Paluch, T. Psurek und C. M. Roland, "Ionic conductivity and dielectric relaxation in poly[(phenyl glycidyl ether)-co-formaldehyde]", J. Phys. Condens. Matter 14, 9489–9494 (2002).
- [525] Y. Miyake, T. Hidemori, N. Akai, A. Kawai, K. Shibuya, S. Koguchi und T. Kitazume, "EPR Study of Rotational Diffusion in Viscous Ionic Liquids: Analysis by a Fractional Stokes–Einstein–Debye Law", Chem. Lett. 38, 124–125 (2008).

Publikationsliste

Im Rahmen dieser Dissertation sind folgende wissenschaftliche Veröffentlichungen entstanden:

Wissenschaftliche Artikel

- <u>A. Schulz</u>, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Lithium-salt-based deep eutectic solvents: Importance of glass formation and rotation-translation coupling for the ionic charge transport", J. Chem. Phys. 155, 044503 (2021)
- A. Hartl, F. Jurányi, M. Krack, P. Lunkenheimer, <u>A. Schulz</u>, D. Sheptyakov, C. Paulmann, M. Appel und S.-H. Park, "Dynamically disordered hydrogen bonds in the hureaulite-type phosphatic oxyhydroxide Mn₅[(PO₄)₂(PO₃(OH))₂] (HOH)₄", J. Chem. Phys. **156**, 094502 (2022)
- J. Schnabel, <u>A. Schulz</u>, P. Lunkenheimer und D. Volkmer, "Benzothiadiazolebased rotation and possible antipolar order in carboxylate-based metal-organic frameworks", Commun. Chem. 6, 161 (2023)
- <u>A. Schulz</u>, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Rotational dynamics, ionic conductivity, and glass formation in a ZnCl₂-based deep eutectic solvent", J. Chem. Phys. **160**, 054502 (2024)
- <u>A. Schulz</u>, K. Moch, Y. Hinz, P. Lunkenheimer und R. Böhmer, "Translational and reorientational dynamics in carboxylic acid-based deep eutectic solvents", J. Chem. Phys. **160**, 074503 (2024)
- <u>A. Schulz</u>, P. Lunkenheimer und A. Loidl, "Ionic Conductivity of a Lithium-Doped Deep Eutectic Solvent: Glass Formation and Rotation-Translation Coupling", J. Phys. Chem. B 128, 3454-3462 (2024)

 R. Freund, <u>A. Schulz</u>, P. Lunkenheimer, M. Kraft, T. Bergler, H. Oberhofer und D. Volkmer, "Exploring Dipolar Dynamics and Ionic Transport in Metal-Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Insights", Adv. Funct. Mater. (wird veröffentlicht)

Konferenzbeiträge

Im Rahmen dieser Dissertation hatte ich die Möglichkeit, die vorliegenden Ergebnisse auf folgenden Konferenzen vorzustellen:

- "Dielectric spectroscopy on lithium-salt-based deep eutectic solvents", DPG-Tagung SKM 2021, virtuell (2021)
- 2. "Broadband dielectric spectroscopy on lithium-salt-based and choline-chloridebased DESs", DPG-Frühjahrstagung Erlangen 2022, virtuell (2022)
- "Broadband dielectric spectroscopy on lithium-salt- and choline-chloride-based DESs", International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF), Tours (2022)
- "Broadband dielectric spectroscopy on lithium-salt-based and choline-chloridebased deep eutectic solvents", 11th Conference on Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Donostia-San Sebastián (2022)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Menschen bedanken, die mich während meiner Promotionszeit in vielfältiger Weise unterstützt haben und ohne welche die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Mein besonderer Dank gebührt PD Dr. Peter Lunkenheimer, dessen grenzenlose Faszination für die Glasphysik auch meine entfacht hat. Vielen Dank für die umfassende Einführung in die Welt der Dielektrik, die Möglichkeit ein so aktuelles Thema unter Ihrer Leitung bearbeiten zu dürfen sowie die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, auch an langen Abenden. Einen besseren Mentor kann sich ein Promotionsstudent nicht wünschen.

Vielen Dank an Prof. Dr. Dirk Volkmer für die Übernahme der Zweitkorrektur sowie die erfolgreiche und harmonische Zusammenarbeit an spannenden Nebenprojekten. Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Alois Loidl und Prof. Dr. Gert-Ludwig Ingold für die Teilnahme an der mündlichen Prüfung bedanken.

Ich danke auch Prof. Dr. István Kézsmárki für die Möglichkeit meine Dissertation an seinem Lehrstuhl erarbeiten zu dürfen.

Die Viskositätsmessungen, die am Lehrstuhl für Experimentalphysik 3 der Technischen Universität Dortmund durchgeführt wurden, stellen eine wesentliche Bereicherung für diese Arbeit dar. Für die Durchführung der Messungen, die fruchtbare Zusammenarbeit und die ausgesprochene Gastfreundschaft möchte ich mich bei Prof. Dr. Roland Böhmer, Dr. Kevin Moch und Yannik Hinz bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen Kolleginnen und Kollegen des EP V Lehrstuhls der Universität Augsburg bedanken. In erster Linie sind dabei Dr. Daniel Reuter und Dr. Stephan Krohns für ihre Unterstützung in den dielektrischen Laboren zu nennen. Vielen Dank an Dipl.-Ing. Dana Vieweg für die geduldige

Danksagung

Durchführung zahlreicher DSC-Messungen und den technischen Support, für den ich mich auch bei Dipl.-Ing. Thomas Wiedenmann bedanken möchte. Danke an Anny Skroblies, Brigitta Eisenschmied und Christine Mayr für die Hilfe bei der Überwindung administrativer Hürden. Ein großer Dank gilt auch den Mitgliedern und häufigen Besuchern von Büro 401 für die anregenden Gespräche im Nanocafé. Hervorzuheben sind dabei Dr. Makus Altthaler, Dr. Donald M. Evans, Dr. Mamoun Hemmida und Lima Zhou. Ebenso möchte ich mich bei meinen Bürokollegen Dr. Dmytro Kamenskyi und Dr. Katharina Preisinger für die angenehme Arbeitsatmosphäre sowie die Glühweinabende bedanken, die ich vermissen werde. Meine ergiebigste Dankbarkeit gebührt jedoch meinem Freund und Wegbegleiter Dr. Lukas Puntigam, dessen vielschichtige Unterstützung in allen Lebensbereichen von keinem in den Schatten zu stellen ist. Vielen Dank für die unvergessliche Zeit!

Schließlich möchte ich mich bei Saskia Oefele und wem sonst, außer Dr. Lukas Puntigam, für das sorgfältige Probelesen dieser Arbeit bedanken.

Ein großes Dankeschön auch an die Mensacrew, den Kletterclan und die Brettspielultras für den seelischen Ausgleich in anstrengenden Zeiten und ein herzliches Dankeschön an die zahlreichen Mitglieder der Kaufmannsgilde - ihr seid alle wirklich wundervoll.

Abschließend möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken, die mich stets auf diesem Weg unterstützt und ermutigt haben. Ohne euch wäre ich niemals so weit gekommen.