

Matrix-Einfluss auf die Bewegungskopplung und den langreichweitigen Transport von Kationen in Zeolithen**

Edgar Jordan, Dirk Wilmer und Hubert Koller*

Durch die Erforschung der Mechanismen der lokalen Ionen-dynamik und des langreichweitigen Transports in porösen Elektrolyten erhofft man sich Erkenntnisse, die eine gezielte Verbesserung von Ionenleitfähigkeiten ermöglichen. In den heute gängigen Modellvorstellungen spielen Defekte und die lokale Sprungaktivierung sowie die Konzentration der Ladungsträger eine wichtige Rolle.^[1-3] Prinzipiell kann eine bestimmte Kationenleitfähigkeit erreicht werden, wenn alle Kationen einen ähnlich großen Beitrag leisten oder wenn sich eine kleinere Anzahl von Ionen vergleichsweise schnell bewegt. Wir beschreiben hier Studien zur Bewegungskopplung und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der topologischen Umgebung der Ionen am Beispiel zweier Zeolithe mit der gleichen chemischen Zusammensetzung und lokalen Kationenkoordination, aber unterschiedlicher Topologie. Die kombinierte Anwendung von Impedanzspektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie ermöglicht es, die exakten Beiträge unterschiedlich lokalisierter Ionen zur Gleichstromleitfähigkeit zu analysieren. Diese Methodenkombination kann auch auf andere Systeme übertragen werden.

Die beiden Alumosilicat-Zeolithe Sodalith (SOD) und Cancrinit (CAN) (Abbildung 1) sind ideale Modellsysteme für eine systematische Untersuchung des Matrix-Einflusses auf die Kopplung von Ionenbewegungen. CAN hat eine hexagonale Struktur mit eindimensionalen, aus Zwölfer-Ringen aufgebauten Kanälen entlang der kristallographischen *c*-Achse. Entlang dieser Kanäle sind ϵ -Käfige (6^4 -Käfige) aufeinander gestapelt. Das Sodalith-Gerüst besteht dagegen

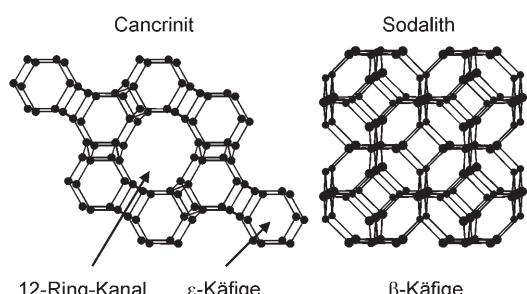


Abbildung 1. Gerüststrukturen von CAN und SOD. Schwarze Kreise stellen Si- oder Al-Zentren dar; die Sauerstoffatome sind nicht gezeigt.

aus einer dreidimensionalen Packung von β -Käfigen (6^8 -Käfige).^[6] Nicht zum Gerüst gehörende Kationen (extra-framework cations) sind in beiden Strukturen in Sechs-Ring-Fenstern ($\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_6$ -Ringen) lokalisiert, entweder mit oder ohne Koordination zu zusätzlich eingelagerten Anionen. Während die Sodalith-Struktur auch ohne solche nicht zum Gerüst gehörenden Anionen synthetisiert werden kann, benötigt man für die Herstellung der CAN-Struktur in jedem Fall Anionen wie Carbonat, Sulfat oder Chromat. Diese werden in die 12-Ring-Kanäle eingelagert.^[7-9] In dieser Arbeit wurden beide Strukturen mit den Tetraoxoanionen Chromat und Sulfat hergestellt. Da nicht mehr als vier Kationen in einen Sodalith-Käfig eingelagert werden können, folgt aufgrund der Forderung nach Ladungsneutralität im Sodalith eine alternierende Anordnung der Käfige mit Anionen ($|\text{Na}_4\text{CrO}_4|$) und der anionenfreien Käfige ($|\text{Na}_4|$). Pro Käfig werden drei Kationen zur Ladungskompensation des Alumosilicat-Gerüsts benötigt, während ein Kation zur Neutralisation des divalenten Chromat-Anions beiträgt. In der Cancrinit-Struktur liegt eine etwas andere Situation vor: Pro Elementarzelle sind sechs Kationen und das Chromat-Anion in den 12-Ring-Kanälen lokalisiert, zwei Kationen befinden sich in den ϵ -Käfigen. Diese beiden Szenarien werden durch die folgenden Formeleinheiten pro Elementarzelle ausgedrückt: $|\text{Na}_6\text{CrO}_4||\text{Na}_2||[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{-CAN}$ und $|\text{Na}_4\text{CrO}_4||\text{Na}_4||[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{-SOD}$.

Anhand von ^{23}Na -Festkörper-NMR-Spektren und Kraftfeldrechnungen wurde bereits gezeigt, dass die Aktivierungsbarrieren der lokalen Sprungprozesse der Kationen durch Wechselwirkung mit den Anionen reduziert werden.^[10] In diesem Beitrag werden die Untersuchungen auf den langreichweiten Transport von Ladungen ausgeweitet. Hierbei kommt der Topologie der Matrix eine besondere Bedeutung zu. Die Zahl der Kationen in den topologisch unterschiedlichen Umgebungen, die zur Gleichstromleitfähigkeit beitragen, wurde durch eine Kombination von Impedanzspektroskopie und Festkörper-NMR-Spektroskopie analysiert. Zunächst wurden die Sprungraten für die Gleichstromleitfähigkeit durch zwei unabhängige Auswertemethoden aus den Leitfähigkeitsdaten ermittelt.^[11] Abbildung 2a zeigt die frequenzabhängige Leitfähigkeit von Chromat-Sodalith bei unterschiedlichen Temperaturen. Abgeschätzte Sprungraten ergeben sich aus der Frequenz, bei der die Leitfähigkeit das Gleichstromplateau verlässt (Methode 1). Es wurde zum Beispiel ein Wert von 200 kHz bei 573 K ermittelt, wie Abbildung 2a zeigt.

Außerdem wurden Sprungraten anhand einer analytischen Gleichung bestimmt, die sich aus einer Kombination der Nernst-Einstein-Gleichung mit einem Modell für ein stochastisch wanderndes Kation ergibt (Methode 2) [Gl. (1)]

[*] Dr. E. Jordan, Priv.-Doz. Dr. D. Wilmer, Priv.-Doz. Dr. H. Koller

Institut für Physikalische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität
Corrensstraße 36, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-832-3409
E-Mail: hubert.koller@uni-muenster.de
Homepage: <http://www.uni-muenster.de/chemie.pc/koller>

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 458) für die finanzielle Unterstützung.

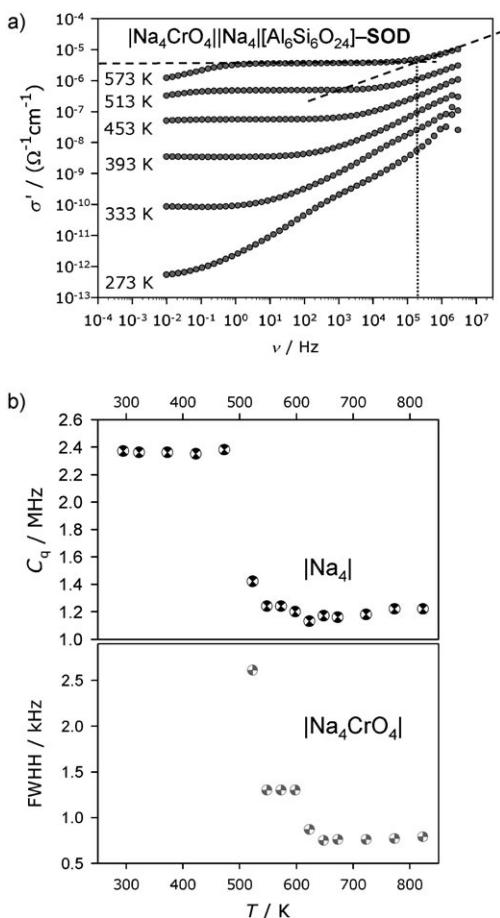


Abbildung 2. a) Frequenzabhängige Leitfähigkeit und b) dynamische ^{23}Na -Festkörper-NMR-Daten von Chromat-SOD. Die Bestimmung der Sprungrate ist für 573 K gezeigt. Die dynamischen NMR-Informationen werden aus der Temperaturabhängigkeit der Quadrupolkopplungskonstanten C_q der Kationen im anionenfreien Käfig oder durch Halbwertsbreiten FWHH für die Käfige mit Chromat erhalten.

mit der Aktivierungsenergie E_a und der Beobachtungsfrequenz Γ_0 . Γ_0 wird aus dem präexponentiellen Faktor A_0 der Arrhenius-Analyse der Gleichstromleitfähigkeit bestimmt [Gl. (2)]. Darin ist N_V die Anzahldichte der mobilen Ionen, q die Ladung, D die Dimensionalität des Kationentransports und x_0 die mittlere Sprungdistanz.

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

$$A_0 = \Gamma_0 \frac{N_V q^2 x_0^2}{2 D k} \quad (2)$$

A_0 und E_a können leicht aus der Arrhenius-Analyse der Gleichstromleitfähigkeiten erhalten werden. Die mittlere Sprungdistanz von 0.325 nm ist aus lokalen Sprungmodellen bestimmt worden, die bereits durch Kraftfeldrechnungen untersucht worden sind.^[10] Für N_V und D wurden verschiedene Szenarien getestet und nach ihrer Übereinstimmung mit Methode 1 bewertet.

Für Chromat-SOD wurde eine Aktivierungsenergie E_a von $(73.3 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und ein präexponentieller Faktor A_0 von $(4690 \pm 630) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$ ermittelt. Die Analyse der

Sprungrate nach Gleichung (1) ergibt einen Wert von 270 kHz bei 573 K, wenn alle Kationen an einem dreidimensionalen Transportprozess beteiligt sind. Dieser Wert stimmt gut mit der Abschätzung aus Methode 1 für diese Temperatur überein. Dieser Befund belegt, dass alle Kationen zur Kationenleitfähigkeit beitragen. Insbesondere kann ein Modell ausgeschlossen werden, in welchem eine kleinere Anzahl von besonders schnellen Kationen zur gleichen Leitfähigkeit führen würde. Abbildung 2b zeigt die Quadrupolkopplungskonstante C_q und die Halbwertsbreiten FWHH aus statischen ^{23}Na -NMR-Spektren in den anionenfreien und anionenbeladenen SOD-Käfigen. Die C_q -Werte für die anionenfreien Käfige aus diesen statischen Messungen stimmen sehr gut innerhalb eines geschätzten Simulationsfehlers von 0.2 MHz mit den Daten der früheren MAS-NMR-Messungen überein.^[10] Wegen der geringen Linienbreiten war eine Auswertung der Quadrupolkopplungskonstanten für die anionenhaltigen Käfige nicht möglich. Beide Linien zeigen eine dynamische Verschmälerung im Temperaturbereich zwischen 500 und 600 K. Linienverschmälerung wird generell beobachtet, wenn die Sprungraten mindestens so groß sind wie die statischen Linienbreiten. Aus Abbildung 2a folgt, dass die erforderlichen Sprungraten von etwa 8 kHz, d.h. der Linienbreite der breiteren Komponente für die anionenfreien Käfige, oberhalb von ca. 500 K erreicht werden. Diese Temperatur stimmt ausgezeichnet mit dem Temperaturbereich überein, in dem Linienverschmälerung in den NMR-Daten beobachtet wird (Abbildung 2b). Dieser Befund stellt sicher, dass beide Methoden (NMR und Leitfähigkeitsmessungen) in diesem Temperaturbereich auf derselben dynamischen Zeitskala vergleichbare Informationen liefern und alle Kationen in einem kooperativen Szenario zu den beobachteten Bewegungsprozessen beitragen. Das bedeutet auch, dass es sich bei Chromat-Sodalith um ein dynamisch (und topologisch) homogenes System handelt.

Eine ähnliche Analyse für Chromat-CAN führt zu einem anderen Szenario (Abbildung 3). Während der Austauschprozess zwischen zwei Positionen im großen 12-Ring-Kanal ($|\text{Na}_4\text{CrO}_4|$) bei 470 K bereits voll aktiviert ist (Abbildung 3b, oben, MAS-NMR-Daten), wird für die Entwicklung eines lokalen Sprungprozesses im ϵ -Käfig ($|\text{Na}_2|$) eine deutlich höhere Temperatur benötigt (Abbildung 3b, unten, statische NMR-Daten).^[10] Diese Kationenbewegungen sind klar entkoppelt. Die geschätzte Sprungrate bei 573 K aus den frequenzabhängigen Leitfähigkeiten (Abbildung 3a) liegt bei ca. 2.0 kHz (Methode 1). Diese Sprungrate ist gerade ausreichend, um für die in den ^{23}Na -MAS-NMR-Messungen beobachtete Ausmittelung innerhalb der 12-Ring-Kanäle (Komponenten 1 + 2, gemitteltes Signal 4) zu sorgen. Sie ist aber mehr als eine Größenordnung zu klein für die dynamische Verschmälerung der ^{23}Na -NMR-Linienbreite der Kationen in den ϵ -Käfigen (Komponente 3). Folglich ergibt sich mithilfe von Gleichung (1) in guter Übereinstimmung mit Methode 1 eine Sprungrate aus den Leitfähigkeitsdaten von 2.8 kHz ($E_a = (89.2 \pm 1.0) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A_0 = (4746 \pm 970) \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$) nach Methode 2, wenn nur Kationen aus den 12-Ring-Kanälen in einem eindimensionalen Prozess dafür herangezogen werden. Aus dieser Erkenntnis folgt, dass die Sprungprozesse der Kationen in den beiden unterschiedli-

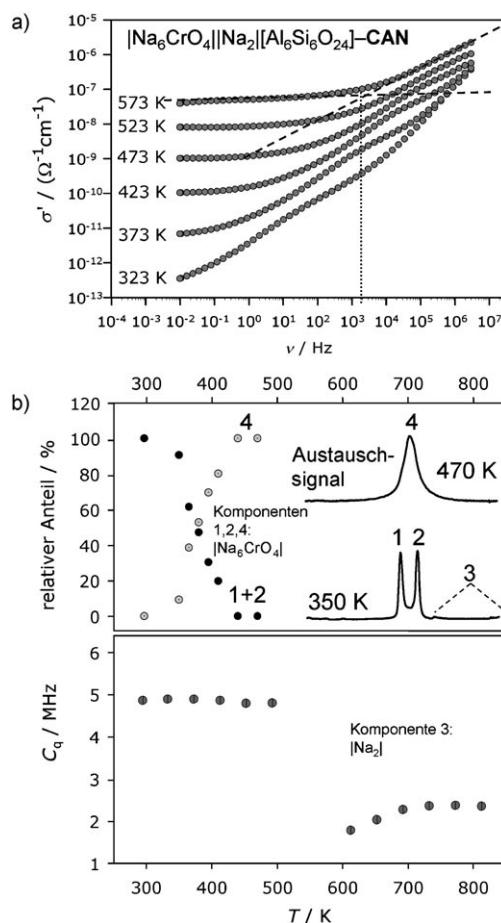


Abbildung 3. a) Frequenzabhängige Leitfähigkeiten und b) dynamische ^{23}Na -Festkörper-NMR-Daten von Chromat-CAN. Die abgeschätzte Sprungrate für 573 K ist in (a) gezeigt. Die dynamischen NMR-Informationen werden aus den Quadrupolkopplungskonstanten der Kationen in den anionenfreien Käfigen (Komponente 3) oder aus relativen Linienintensitäten zweier separater Linien und des Austauschsignals für die 12-Ring-Kanäle mit Chromat erhalten (Komponenten 1,2,4).

chen Hohlräumen von CAN entkoppelt sind und nur die Kationen in den großen Kanälen zur Gleichstromleitfähigkeit bei 573 K beitragen. Chromat-CAN weist ein relativ niedriges Gleichstromplateau auf. SOD zeigt als dreidimensionaler Leiter dagegen Gleichstromleitfähigkeiten und Sprungraten, die um zwei Größenordnungen höher liegen.

Wird Chromat durch Sulfat ersetzt, so ergibt sich ein etwas anderes Bild. Sulfat-CAN ist ein besserer Ionenleiter als Sulfat-SOD, aber die Unterschiede sind nicht so ausgeprägt wie bei den Chromatstrukturen. Die Sprungrate aus Methode 1 beträgt in CAN 20 kHz bei 573 K, und aus Methode 2 ergibt sich ein Wert von 27 kHz mit $E_a = (74.8 \pm 0.4) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A_0 = (2191 \pm 380) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$. Auch hier wurden nur die Kationen in den 12-Ring-Kanälen für einen eindimensionalen Leiter berücksichtigt. Diese Dimensionalität ist wiederum konsistent mit der entkoppelten Bewegung, wie sie aus NMR-Daten beobachtet werden kann. Sulfat-SOD zeigt eine etwas niedrigere Gleichstromleitfähigkeit mit $E_a = (80.5 \pm 0.6) \text{ kJ mol}^{-1}$ und $A_0 = (141 \pm 28) \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{K}$. Die Sprungraten betragen 3 kHz nach Methode 1 und 1.9 kHz nach Methode 2.

Die Unterschiede zwischen Sulfat und Chromat können hauptsächlich durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien erklärt werden. Chromat hat einen stärkeren Ionencharakter als Sulfat. Es wird vermutet, dass die beobachteten Unterschiede in den Leitfähigkeiten dadurch erklärt werden können. Die Natrium-Kationen bewegen sich im 12-Ring-Kanal von CAN in nur einer Dimension. Der stärkere Ionencharakter des Chromats bedingt, dass der Übergangszustand entlang des elektrostatischen Potentialverlaufs beim Chromat höher liegt und somit Kationensprünge benachteiligt werden. Elektrostatische Einflüsse durch die Anionen spielen in der Sodalith-Struktur eine kleinere Rolle, weil die Kationen durch das dreidimensionale Netzwerk einschließlich der anionenfreien Käfige wandern. In diesem Fall ist der Übergangszustand durch eine hohe Koordinationszahl während der Passage der Sechser-Ringe charakterisiert, wohingegen im CAN-Kanal die Koordinationszahl im Übergangszustand verringert wird, was zu einer höheren Aktivierungsbarriere führt. Eine Umorientierung der Anionen in den Strukturen mit Chromat kann dazu führen, dass lokale Kationenbewegungen durch eine partielle Verminderung der Aktivierungsbarriere unterstützt werden. Wie ^{17}O -NMR-Daten bereits zeigten, liegt beim Chromat eine schnelle isotrope Umorientierung vor, wohingegen das Sulfat-Anion sich in beiden Strukturen nicht bewegt.^[10] Es wird vermutet, dass diese Anionendynamik zum höheren präexponentiellen Faktor A_0 führt, der Änderungen der Entropie bei der Bildung des Übergangszustands enthält.^[3] Eine dynamische Kopplung von Anionen und Kationen auf der gleichen Zeitskala im Sinne eines Schaufelrad-Mechanismus wurde allerdings in den NMR-Messungen nicht beobachtet.

Diese Studie zeigt klar, dass sich alle Kationen in der topologisch homogenen SOD-Struktur kooperativ bewegen, und zwar unabhängig von der Gegenwart eines wechselwirkenden Anions in den Käfigen. Eine ähnliche Kopplung existiert zwischen der Kationenwanderung im großen CAN-Kanal und den lokalen Sprungprozessen in den kleinen Käfigen nicht. CAN ist daher im untersuchten Temperaturbereich ein eindimensionaler Leiter. Die Kombination von frequenzabhängigen Leitfähigkeitsmessungen mit Festkörper-NMR-Spektroskopie war für diese Schlussfolgerungen zu Hohlraum-spezifischen Ionenbewegungen entscheidend. Während die NMR-Linienbreiten typischerweise dynamische Informationen über die lokale Umgebung von ca. 1 nm liefern, wird durch das Gleichstromplateau der Leitfähigkeitspektren der langreichweitige Transport untersucht. Letzterer erfordert nicht notwendigerweise einen über eine längere Distanz wandernden Ladungsträger (entweder ein Teilchen oder ein Loch). Auch ein Kettenmechanismus ist möglich, der eine Beteiligung vieler Teilchen einschließt, bei dem das einzelne Teilchen jedoch nur über eine kurze Distanz zum langreichweiten Prozess beiträgt. Sowohl die langreichweite Wanderung eines einzelnen Teilchens (oder Lochs) als auch die kollektive Umplatzierung vieler Teilchen können durch Transportwiderstände behindert werden. Das Fehlen einer ausreichenden Zahl von Fehlstellen ist ein typischer Transportwiderstand für die Ionenleitung. Außerdem können lokale Defekte oder Stapelfehlordnungen in den Kristallen den Teilchentransport behindern, wie kürzlich für die Diffu-

sion von Alkanen in MFI-Zeolithen anhand einer Kombination von NMR-Spektroskopie und quasielastischer Neutronenstreuung vorgeschlagen wurde.^[12]

Normalerweise können solche richtungsabhängigen Informationen zur Diffusion von Ladungsträgern nur durch Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen erhalten werden, die aber leider oft nicht zur Verfügung stehen.^[13] Alle Kationen in SOD tragen zur Gleichstromleitfähigkeit bei, obwohl sie in Käfigen mit unterschiedlicher elektrostatischer Umgebung mit und ohne Anion lokalisiert sind. Wir vermuten, dass der Grund für die Entkopplung der Bewegung in CAN im größeren Abstand der Kationen in unterschiedlichen Hohlräumen liegt. Diese Ergebnisse an zwei Modellstrukturen mit der gleichen chemischen Zusammensetzung bilden eine wichtige Grundlage für zukünftige theoretische und experimentelle Untersuchungen zum grundlegenden Mechanismus, den elektrostatischen Einflüssen sowie dem strukturellen Umfeld der Ionenbewegung. Dadurch erhofft man sich eine gezielte Verbesserung der Ionenleitfähigkeit von Zeolithen. Die derzeitigen Gleichstromleitfähigkeiten sind für schnelle Ionenleitung um einige Größenordnungen zu gering. Sie sind jedoch für Anwendungen interessant, die poröse Elektrolyte mit moderaten Leitfähigkeiten erfordern, z.B. für Sensormaterialien.

Eingegangen am 14. Dezember 2006
Online veröffentlicht am 27. März 2007

Stichwörter: Impedanzspektroskopie · Ionenleitfähigkeit · NMR-Spektroskopie · Poröse Materialien · Zeolithe

- [1] M. E. Franke, M. Sierka, U. Simon, J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 5207–5216.
- [2] M. E. Franke, U. Simon, R. Moos, A. Knezevic, R. Müller, C. Plog, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 5195–5198.
- [3] T. C. Wei, H. W. Hillhouse, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13728–13733.
- [4] H. D. Grundy, I. Hassan, *Can. Mineral.* **1982**, *20*, 239–251.
- [5] H. D. Grundy, I. Hassan, *Can. Mineral.* **1984**, *22*, 333–340.
- [6] J. Löns, H. Schulz, *Acta Crystallogr.* **1967**, *23*, 434–436.
- [7] R. M. Barrer, J. F. Cole, H. Sticher, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2475–2785.
- [8] R. M. Barrer, J. F. Cole, H. Villiger, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1523–1531.
- [9] R. M. Barrer, J. F. Cole, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1516–1523.
- [10] E. Jordan, R. G. Bell, D. Wilmer, H. Koller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 558–567.
- [11] „Concept of Mismatch and Relaxation for Self-Diffusion and Conductivity in Ionic Materials with Disordered Structures“: K. Funke, C. Cramer, D. Wilmer in *Diffusion in Condensed Matter* (Hrsg.: P. Heijmans, J. Kärger), Springer, Berlin, **2005**.
- [12] H. Jobic, W. Schmidt, C. B. Krause, J. Kärger, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 299–306.
- [13] N. Yamamoto, T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *40*, 283–288.