



Sarah Lunghammer, BSc

# Hochauflösende NMR-Messungen an kanalstrukturiertem $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und dem Orthosilikat $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

---

## Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Diplom-Ingenieurin  
(Dipl.Ing.)

Masterstudium: Technische Chemie

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Martin Wilkening  
Institut für Chemische Technologie von Materialien

Graz, im Mai 2016

# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

---

Graz, den 18. Mai 2016

---

Sarah Lunghammer, 1011061

# Danksagung

Ich möchte mich herzlichst bei Prof. Martin Wilkening bedanken, der mir die Umsetzung dieser Arbeit ermöglicht hat. Danke für dein stetiges Interesse an meiner Arbeit.

Weiters möchte ich mich bei Dr. Patrick Bottke für die persönliche Betreuung, sowie für die anregenden Gespräche und Diskussionen über NMR bedanken.

Ein großes Dankeschön für die freundliche Aufnahme an die gesamte Arbeitsgruppe. Vor allem bei Bernhard Stanje, MSc; DI Stefan Breuer; und Veronika möchte ich mich bedanken, die mir u.a. auch bei der Probenvorbereitung und Datenauswertung geholfen haben.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Familie für die liebevolle Unterstützung bedanken.

Auch meine Freunde möchte ich hier erwähnen - Danke für die tolle Studienzeit.

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Zielsetzung .....	- 1 -
<b>I Theoretische Grundlagen .....</b>	<b>- 3 -</b>
1. Diffusion.....	- 3 -
Definition und mathematische Grundlagen.....	- 3 -
Diffusion in Festkörpern .....	- 6 -
Der elementare Sprungprozess .....	- 9 -
Experimentelle Methoden um Diffusionsparameter zu beschreiben .....	- 10 -
2. Magnetische Kernspinresonanz.....	- 12 -
Physikalische Grundlagen .....	- 12 -
Impuls-Anregung und Relaxation .....	- 15 -
Einführung in das Vektormodell .....	- 16 -
Pulseinwirkung und Relaxationsmethoden anhand des Vektormodells .....	- 16 -
Ausgewählte NMR Methoden.....	- 20 -
3. Impedanz .....	- 24 -
Definition und mathematische Grundlagen.....	- 24 -
Darstellung der Ergebnisse.....	- 26 -
4. Kristallstrukturen von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .....	- 28 -
<b>II Experimenteller Teil .....</b>	<b>- 31 -</b>
1. Probenherstellung .....	- 31 -
2. Probenvorbereitung .....	- 32 -
NMR.....	- 32 -
Impedanz .....	- 33 -
3. NMR-Messung .....	- 33 -
Pulssequenzen und Parameter .....	- 33 -
4. Impedanz-Messung.....	- 39 -
5. Geräte und Programme .....	- 40 -
Festkörper NMR Gerät.....	- 40 -
Impedanz Gerät .....	- 42 -
Verwendete Programme zur Messung bzw. Auswertung .....	- 42 -
<b>III Auswertung und Interpretation .....</b>	<b>- 43 -</b>
1. Ergebnisse aus der NMR .....	- 43 -

Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .....	- 44 -
Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> .....	- 62 -
2. Ergebnisse aus der Impedanz .....	- 65 -
Li <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub> .....	- 65 -
Zusammenfassung .....	- 71 -
Literaturverzeichnis .....	- 72 -

# Einleitung und Zielsetzung

Die Energieproduktion und Energiespeicherung spielen heutzutage eine immer größere Rolle. Für die zukünftige Energieversorgung ist vor allem die Nachhaltigkeit von Interesse. Eine Methode für die elektrische Energiespeicherung bzw. Energieumwandlung ist die Lithium-Ionen-Batterie, die u.a. Anwendung in tragbaren Geräten wie Mobiltelefonen und Laptops, so wie auch in Kraftfahrzeugen findet.

Um neue Materialien anwendungsorientiert zu erforschen bzw. zu verbessern, ist es von großem Interesse diese Materialien genau zu studieren, im makroskopischen und im mikroskopischen Sinne. Der elektronische und ionische Transport durch Festkörper hat einen großen Einfluss auf deren Eigenschaften, wie zum Beispiel die Leitfähigkeit und die Kapazität, welche wiederum für technische Anwendungen von Interesse sind [1]. Um Batteriematerialien zu charakterisieren werden u.a. folgende Parameteren verwendet: die Häufigkeit, die Richtung, die Distanz und die Aktivierungsenergien von Ionen-Sprungprozessen im Kristallgitter.

Lithium basierte Keramiken wie z.B. Lithium-Silikate und Lithium-Titanate zählen zurzeit zu den häufig untersuchten Batteriematerialien.

Lithium-Titanate und deren Derivate werden als vielversprechende Elektrodenmaterialien für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien empfunden. Das Material  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  zeigt eine reversible Lithium Einlagerung, so wie gute Zyklisierbarkeit und geringe Polarisation. Des Weiteren besitzt das Material mit  $235 \text{ Ah kg}^{-1}$  eine hohe spezifische Kapazität und eine geringe Zellspannung (1.5V vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) [2].

Lithium-Silikate wie  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  zeichnen sich durch adäquate thermo-physische, chemische und mechanische Stabilität bei hohen Temperaturen aus [3]. Das Orthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ist vor allem interessant, da es sich um einen 3D-Ionenleiter mit vielen inäquivalenten Li-Plätzen handelt und daher die Mobilität von Lithium gut getestet werden kann [4].

**Ziel dieser Arbeit** ist die Untersuchung der Transportprozesse bzw. der elementaren Sprungprozesse von Lithium-Ionen durch die Materialien  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und dem Orthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . Bei dem Anodenmaterial  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  gilt es, ein Grundverständnis für die quasi-1D-Li-Diffusion durch die Kanalstruktur zu entwickeln. Es soll geklärt werden, ob es zu Interchannel-Diffusionsprozessen kommt. Im Falle des Festelektrolyten  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  soll der mögliche Li-Ionenaustauschprozess durch den 3D-Ionenleiter untersucht werden.

Dafür werden verschiedene Festkörper-NMR-Techniken (NMR = magnetische Kernspinresonanz; u.a. hochauflösende Austausch-NMR-, relaxometrische NMR- und stimulierte-Echo-NMR-Messungen), sowie auch frequenzabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt.

Diese Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut. Zunächst wird im Theoretischen Grundlagen Teil auf die Diffusion (in Festkörpern), sowie auf die Charakterisierungsmethoden für Ionentransportprozesse in Festkörpern mittels magnetischer Kernspinresonanz (NMR) und Impedanz eingegangen. Außerdem wird ein kurzer Einblick in die Kristallstruktur der verwendeten Materialien gegeben, um sich die Transportprozesse der Ionen besser vorstellen zu können. Anschließend folgt der Experimentelle Teil. Hier wird einerseits kurz auf die Herstellung der Materialien eingegangen, aber vor allem werden die Parameter der eingesetzten NMR-Techniken, und jene der Impedanz-Spektroskopie angeführt. Es folgt die Auswertung der Ergebnisse und deren Interpretation. Zum Schluss wird ein Ausblick auf zukünftige Experimente gegeben.

# I Theoretische Grundlagen

## 1. Diffusion

### Definition und mathematische Grundlagen

Die Diffusion beschreibt einen temperaturabhängigen Transportprozess von Materie in Richtung eines Konzentrationsgradienten. Materie kann hier als Teilchen (Atom, Ion, Molekül) oder Energie definiert werden, welche von der höheren zur niedrigeren Konzentration wandert. Diffusion beschreibt also einen Ausgleichsprozess, welcher frei oder erzwungen (z.B. Druck- bzw. Temperaturunterschied) ablaufen kann, mit dem Ziel, dass sich die Materie im Raum statistisch gleichmäßig verteilt.

Die treibende Kraft für diesen Transportprozess ist die Ableitung des chemischen Potentials<sup>1</sup> nach dem Ort  $\frac{\delta\mu}{\delta x}$  (auch thermodynamische Kraft genannt). Der Transport erfolgt solange, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat [5, 6].

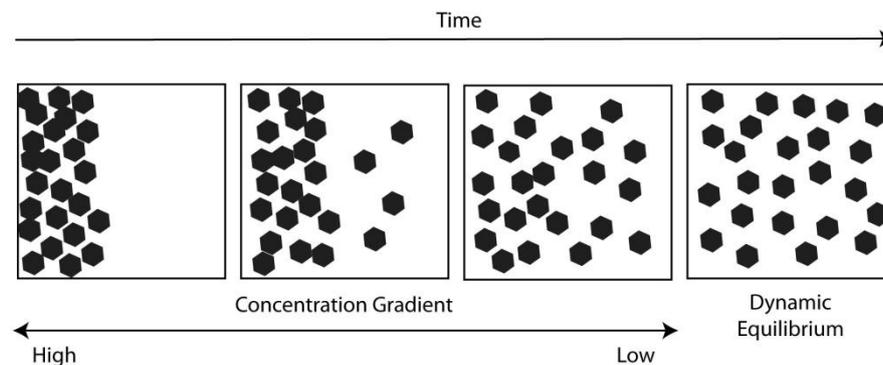


Abbildung 1: Darstellung des Diffusionsprozesses als Ausgleich einer Konzentration mit der Zeit. (Die Abbildung wurde entnommen aus <sup>2</sup>.)

Des Weiteren besitzt ein System mit einer verteilten Teilchensorte eine höhere Entropie als ein geordnetes System. Die Zustandsfunktion<sup>3</sup> Entropie beschreibt die Freiwilligkeit von Vorgängen und nimmt laut dem zweiten Gesetz der Thermodynamik in abgeschlossenen Systemen immer zu. Während der Diffusion nimmt die Entropie also zu [6].

<sup>1</sup>  $\mu = \mu^0 + RT \ln a$  ; wobei  $a$  für die Aktivität des Stoffes steht. Vereinfacht kann auch die Konzentration anstatt der Aktivität verwendet werden [6].

<sup>2</sup> <http://www.arizersolovaporizer.com/wp-content/uploads/2014/05/particles-diffusion.jpg> [31.1.2016]

<sup>3</sup> Zustandsfunktionen sind Eigenschaften, die die Natur eines momentanen Zustands beschreiben und die unabhängig vom Weg (wie das System in diesen Zustand gelangt ist) sind [6].

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen anisotroper (richtungsabhängiger) und isotroper (richtungsunabhängiger) Diffusion. Letztere beschreibt z.B. die Diffusion in Gasen, sowie in den meisten Flüssigkeiten. Bei Festkörpern sind beide Arten von Diffusivität möglich, welche auftritt bestimmt die vorhandene Kristallstruktur. Ein Beispiel für das Vorkommen isotroper Diffusion sind Kristalle kubischer Struktur (face-centered fc oder body-centered bc) [7].

Mathematisch kann der Vorgang der Diffusion in **isotropen Medien** mittels der Fick'schen Gesetze wie folgt beschrieben werden [7].

Das erste Fick'sche Gesetz zeigt wie viele Teilchen pro Zeit längs der  $x$ -Koordinate transportiert werden.

$$J_x = -D_i \frac{\delta C}{\delta x} \quad (1.1)$$

$J_x$  steht für den Materiefluss (Teilchenstromdichte), welcher in  $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$  angegeben wird.  $D_i$  ist der Diffusionskoeffizient der Spezies  $i$  und  $\frac{\delta C}{\delta x}$  ist der Konzentrationsgradient. Die Konzentration bzw. Teilchenzahldichte ergibt sich aus der Stoffmenge dividiert durch das Volumen. Die Diffusion ist direkt proportional zum Gradienten der Konzentration. Da die Konzentration der Teilchen entlang der  $x$ -Koordinate statistisch ausgeglichen wird, ist dieser Prozess mit negativem Vorzeichen versehen.

Erfolgt die Diffusion in alle drei Raumrichtungen ( $x, y, z$ ) so wird der Konzentrationsgradient als Vektor  $\nabla C$  eingeführt. Das Nabla Symbol  $\nabla$  wird für die Vektoroperation (1te Ableitung nach den Koordinaten,  $\nabla = \frac{\delta}{\delta x} + \frac{\delta}{\delta y} + \frac{\delta}{\delta z}$ ) verwendet [7].

$$J_x = -D_i \nabla C \quad (1.2)$$

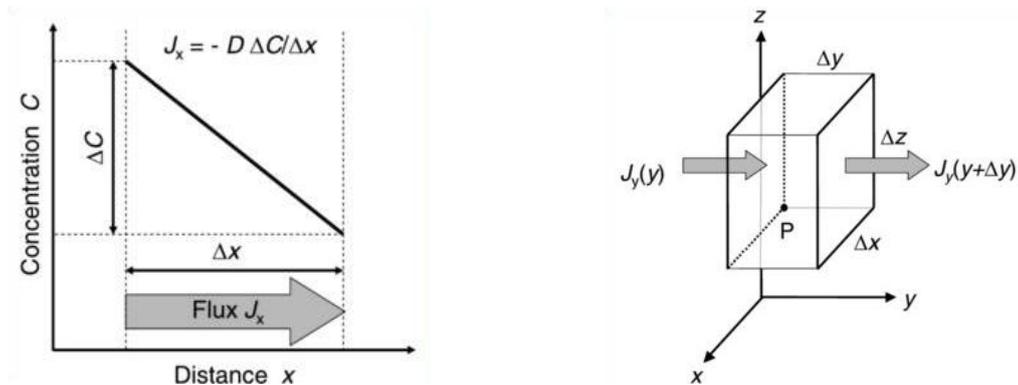


Abbildung 2: Erste Fick'sche Gesetz. (Die Abbildung wurde entnommen aus [7].)

Das erste Fick'sche Gesetz setzt allerdings voraus, dass der Konzentrationsgradient zeitlich konstant ist, oder zumindest über einen längeren Zeitraum als konstant angesehen werden kann. Ist dies allerdings nicht der Fall, so wird der Diffusionsprozess mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben [5].

Das zweite Fick'sche Gesetz ist eine partielle Differentialgleichung zweiter Ordnung. Die Konzentration der diffundierenden Spezies ist hier eine Funktion des Ortes und der Zeit. Diese Gleichung wird auch Diffusionsgleichung genannt.

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \nabla(D_i \nabla C) \quad (1.3)$$

Je nach chemischer Zusammensetzung des Systems kann der Diffusionskoeffizient abhängig oder unabhängig von der Konzentration sein. Letztere trifft für chemisch homogene Materialien zu. In diesem Fall kann die Gleichung (1.3) folgendermaßen vereinfacht werden:  $D_i$  ist nun keine Funktion mehr von Zeit und Ort, im Gegensatz zur Konzentration  $C(x, y, z, t)$ .

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_i \Delta C \quad (1.4)$$

Das Nabla Symbol zum Quadrat  $\nabla^2$  (2te Ableitung nach den Koordinaten,  $\nabla^2 = \frac{\delta^2}{\delta x^2} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2}$ ) entspricht dem Laplace-Operator  $\Delta$ .

**Anisotrope Diffusion** besitzt unterschiedliche Diffusionseigenschaften (Konzentrationsgradienten) in unterschiedlichen Diffusionsrichtungen. Für eine detaillierte mathematische Beschreibung wird in diesem Punkt auf die Literatur [7] verwiesen. Im

Falle der anisotropen Diffusion wird der Diffusionskoeffizient auch *makroskopischer* Diffusionskoeffizient oder **Tracerdiffusionskoeffizient**  $D_i^T$  genannt [5].

Doch auch die Diffusion aus *mikroskopischer* Sicht ist von großem Interesse, vor allem in (elementaren) Festkörpern. Es existiert kein makroskopischer Gradient, der Transport der Materie erfolgt also in keine ausgezeichnete Richtung. Diese Art von Diffusion wird als **Selbstdiffusion** bezeichnet und kann über die Einstein-Smoluchowski Gleichung beschrieben werden. Die diffundierenden Teilchen bewegen sich langsam von ihrem Ausgangsort fort. Im Falle eines Festkörpers erfolgt diese Bewegung durch zufällige Sprungprozesse [5].

$$D^S = \frac{a^2}{2 \cdot d \cdot T} \quad (1.5)$$

Die Parameter für die Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten  $D^S$  sind: die Sprungdistanz  $a$ , die Dimensionalität  $d$  und die Sprungrate  $T$  [5].

Die makroskopische und die mikroskopische Diffusion unterscheiden sich in der Wahl des Zeitfensters für die Untersuchung. Für die makroskopische Diffusion muss die Bewegung der Teilchen über einen längeren Zeitraum beobachtet werden, um von der zurückgelegten Sprungdistanz eine Diffusionsrichtung feststellen zu können. Untersucht man hingegen die Diffusion aus mikroskopischer Sicht, beobachtet man den elementaren Sprungprozess eines diffundierenden Teilchens, weshalb ein kürzeres Zeitfenster ausreicht [7].

Der makroskopische und der mikroskopische Diffusionskoeffizient lassen sich über einen Korrelationsfaktor ineinander umwandeln ( $f = 1$  bei rein zufälligen Teilchensprüngen und  $f < 1$  bei korrelierten Bewegungen) [5].

$$D^T = f \cdot D^S \quad (1.6)$$

### **Diffusion in Festkörpern**

Die meisten Festkörper sind kristallin und hier erfolgt die Diffusion durch Sprungprozesse der Atome von einem Gitterplatz zum Nächsten. Voraussetzung dafür sind **Leerstellen** bzw. **Zwischengitterplätze** oder **Defekte** im Kristallgitter [7].

Defekte im Kristallgitter sind aus thermodynamischer Sicht unvermeidbar und sogar begünstigt. Ein idealer Festkörper ist nur am absoluten Nullpunkt (0 K) oder wenn die Entropie gleich Null ist (hier gibt es nur eine Möglichkeit die Atome im Gitter anzuordnen) anzutreffen. Keine der beiden Bedingungen kann in einem realen Festkörper erfüllt werden. Ein fehlgeordneter Kristall besitzt eine kleinere freie Enthalpie als ein perfekter Kristall, was somit zu einem stabileren thermodynamischen Zustand führt [6].

Allgemein unterscheidet man zwischen Punkt-, Linien- und Flächendefekten. Die Punktdefekte sind nulldimensionale Fehler und lassen sich weiter in intrinsisch und extrinsisch einteilen. Intrinsische Defekte kommen in Reinsubstanzen vor, wobei extrinsische Defekte durch das Einbringen von Fremdstoffen (Dotierungen) oder durch das Vorhandensein von Verunreinigungen entstehen. Die bekanntesten intrinsischen Fehlernordnungen sind Schottky- und Frenkel-Fehlernordnungen [5].

Die Schottky-Fehlernordnung beschreibt ein Kristallgitter in dem Paare von Leerstellen vorhanden sind, es fehlen Anionen und Kationen. Im Falle der Frenkel Fehlernordnung wandern Ionen (Kationen oder Anionen) von regulären Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze und hinterlassen somit Leerstellen [7].

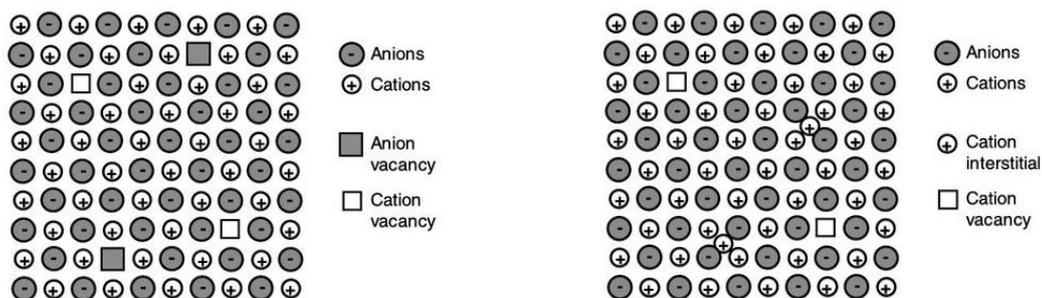


Abbildung 3: Schottky (links) und Frenkel (rechts) Defekt. (Die Abbildung wurde entnommen aus [7].)

Schrauben- oder Stufenversetzungen gehören zu den eindimensionalen Liniendefekten, wobei Korngrenzen zu den zweidimensionalen Flächendefekten zählen [5].

Für die Diffusion von Ionen oder Atomen in einem Festkörper spielen vor allem Punktdefekte und Korngrenzen eine wichtige Rolle. Je schneller sich die Teilchen bewegen, desto bessere Eigenschaften (z.B. hohe ionische Leitfähigkeit) können Werkstoffe aufweisen [7].

Es gibt drei Diffusionsmechanismen wie sich die Teilchen im Gitter durch die vorhandenen Fehlstellen bewegen können, die Diffusion über Leerstellen oder über Zwischengitterplätze und den Interstitialcy-Mechanismus [5].

Der Transport von Teilchen durch Sprünge von einem Gitterplatz auf vorhandene Leerstellen wird als **Leerstellenmechanismus** bezeichnet. Es kommt zu einem Teilchenfluss und zu einem entgegengesetzten Leerstellenfluss. Im Falle des **Zwischengittermechanismus** erfolgt die Teilchenbewegung nur über Zwischengitterplätze. Hierbei weist das diffundierende Teilchen meist einen kleineren Radius als das Gitteratom auf. Dieser Diffusionsmechanismus ist oft schneller als der Leerstellenmechanismus, da für diesen Prozess im Allgemeinen eine geringere Aktivierungsenergie gefordert ist. Der **Interstitialcy-Mechanismus** beschreibt den Prozess eines Teilchens (auf einem regulären Gitterplatz) das von einem Zwischengitterteilchen verdrängt wird [5].

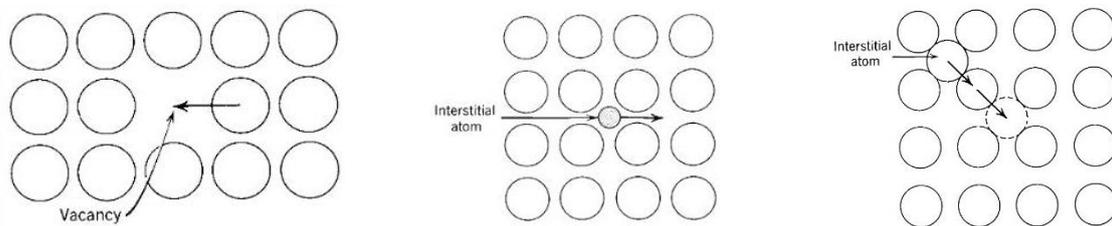


Abbildung 4: Diffusionsmechanismen: Leerstellenmechanismus, Zwischengittermechanismus, Interstitialcy-Mechanismus (von links nach rechts). (Die Abbildung wurde entnommen aus<sup>4</sup>.)

Betrachtet man den Sprung eines einzelnen Teilchens aus mikroskopischer Sicht, und nimmt an, dass jeder einzelne Sprung unabhängig vom Sprung davor ist, so kann das Teilchen in alle Richtungen hüpfen. Man spricht dann von dem „**Random Walk**“ Modell. „Random“ bezeichnet in diesem Fall einen wirklich rein zufälligen Prozess, ohne Korrelation zu anderen Sprüngen. Das mittlere Verschiebungsquadrat  $R$  des diffundierenden Teilchens ergibt sich dann aus der Summe aller Sprünge der Distanz  $r$  [7].

<sup>4</sup> [www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5120/v05/undervisningsmateriale/KJM5120-Ch5-Diffusion.pdf4](http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5120/v05/undervisningsmateriale/KJM5120-Ch5-Diffusion.pdf4) [2.2.2016]

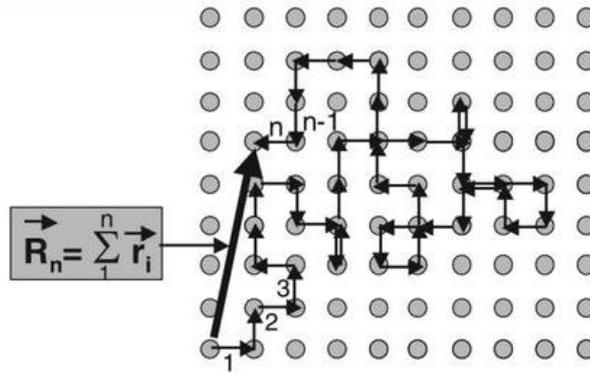


Abbildung 5: Beispiel einer Sprungsequenz eines Random Walkers, wobei die grau gefüllten Kreise die Gitterpunkt eines Systems darstellen. (Die Abbildung wurde entnommen aus [7].)

Der Sprungprozess muss aber nicht immer unkorreliert sein, er kann auch mit den vorhergehenden Sprüngen korrelieren. Wie in Gleichung (1.6) beschrieben, gibt es einen Korrelationsfaktor  $f$  für die Teilchenbewegung. Bei  $f = 1$  besteht der Diffusionsprozess aus rein zufälligen Sprüngen. Ist der Korrelationsfaktor allerdings  $0 < f < 1$  so erfolgen die Bewegungen korreliert (z.B. beim reinen Zwischengitterplatz Mechanismus) [7].

### Der elementare Sprungprozess

Die Diffusion in Festkörpern resultiert also aus der Summe mehrerer „hüpfender“ Atome, welche die Plätze im Kristallgitter wechseln [7].

Allerdings ist nicht jeder Sprung erfolgreich. Das Atom kann auch auf seinen Ausgangsort zurückspringen. Für einen erfolgreichen Sprung (das Atom springt und bleibt am neuen Platz bzw. springt von dort aus weiter) müssen zwei Bedingungen gegeben sein. Zunächst muss die Energiebarriere überwunden werden, die für diesen Bewegungsprozess nötig ist. Nach dem Sprung muss dann die Umgebung relaxieren, sich an die Potenzialveränderung anpassen. Nur wenn diese zwei Prozesse ablaufen, findet ein erfolgreicher Sprung statt.

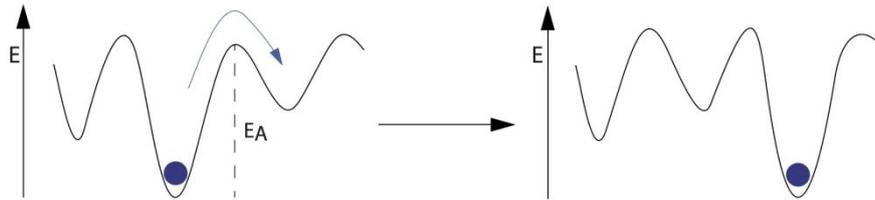


Abbildung 6: Sprungprozess und Relaxation der Umgebung anhand eines Potentialtopfs.

Die Versuchsfrequenz der Sprünge steigt mit dem Erhöhen der Temperatur. Da sich die Teilchen laut Arrhenius Gesetz bei höherer Temperatur schneller bzw. mit mehr Energie bewegen, kann die nötige Aktivierungsenergie  $E_A$  leichter überwunden werden, womit die Anzahl der erfolgreichen Sprünge steigt. Die Sprungrate ist also eine Funktion der Temperatur [7].

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusion kann durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden [5].

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (1.7)$$

Die Zeit des Sprunges selbst ist nicht zu verwechseln mit der Verweildauer (Sprungrate) des Atoms auf dem „neuen“ Platz. Der Sprung selbst ist unendlich schnell, wobei die Sprungrate mittels experimenteller Methoden bestimmt werden kann [7].

### Experimentelle Methoden um Diffusionsparameter zu beschreiben [7]

Die Diffusion in Festkörpern kann mittels verschiedener Methoden untersucht werden. Um den Transport so gut wie möglich zu beschreiben, ist es von Vorteil möglichst viele Methoden durchzuführen um die erhaltenen Informationen zu kombinieren. Die Methoden können unter anderem auf zwei verschiedene Arten eingeteilt werden. Einerseits in direkte und indirekte Methoden, sowie in nukleare und nicht-nukleare Methoden.

Die direkten Methoden für die Bestimmung der Diffusionsparameter basieren auf den Fick'schen Gesetzen, und sind somit über makroskopische Gradienten definiert. Hierbei wird die Diffusion über längere Strecken beobachtet. Beispiele wären die Tracer Diffusion (nutzt radioaktive Isotope) und die Feld-Gradienten NMR (nutzt statisch oder gepulste Feldgradienten).

Mit den indirekten Methoden lassen sich mikroskopische Diffusionsparameter wie die Aktivierungsenergie bestimmen. Diese Methoden sind sensitiv für den Sprung des Atoms, also die kurzreichweitige Diffusion. Als Beispiel können hier NMR-Relaxationsmethoden angeführt werden.

Die oben genannten direkten und indirekten Methoden zählen zu den nuklearen Methoden. Eine Methode um den Transportmechanismen nicht-nuklear zu bestimmen wäre die Impedanz-Spektroskopie.

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit der Bestimmung von Selbstdiffusionsparametern mittels verschiedener NMR-Techniken und wird daher auf diese Methoden näher eingehen.

## 2. Magnetische Kernspinresonanz

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Relaxation = NMR) ist seit Jahren eine weit verbreitete Methode für die Strukturaufklärung in Festkörpern und in Flüssigkeiten.

Die Methode ist unter anderem dafür geeignet die Diffusion in Festkörpern makroskopisch und mikroskopisch zu beschreiben. Grund dafür ist die Wechselwirkung des magnetischen Moments eines Kerns mit seiner Umgebung bei der Wanderung von Atomen im Kristallgitter [7].

In diesem Kapitel werden zunächst die elementaren physikalischen Grundlagen der NMR erklärt. Anschließend werden die Themen Anregung durch Impulse und Relaxation besprochen und im Folgenden werden kurz ausgewählte NMR Methoden erläutert.

### Physikalische Grundlagen

Die meisten Kerne haben einen Eigendrehimpuls, was bedeutet der Kern rotiert um die Kernachse. Der Drehimpuls ist gequantelt und ergibt sich aus folgender Formel:

$$p = \sqrt{l(l + 1)} \cdot \hbar \quad (2.1)$$

Wobei  $l$  die Kernspinquantenzahl beschreibt. Diese kann ganz- oder halbzahlige Werte annehmen. Das Symbol  $\hbar$  steht für  $\frac{h}{2\pi}$ , wobei  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum ist.

Wenn der Eigendrehimpuls  $p$  ungleich Null ist, dann gibt es ein magnetisches Verhalten  $\mu$ , die Verknüpfung erfolgt durch die Formel  $\mu = \gamma \cdot p$ . Hier steht die Proportionalitätskonstante  $\gamma$  für das magnetogyrische Verhältnis, welches kernspezifisch ist. Von dieser Konstante hängt die Nachweisempfindlichkeit eines Kerns im NMR-Experiment ab. Je größer  $\gamma$ , desto empfindlicher ist der Kern, was ein besser aufgelöstes Spektrum zur Folge hat [8, 9].

Das magnetische Moment lässt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\mu = \gamma \sqrt{I(I + 1)} \hbar \quad (2.2)$$

Die NMR-Spektroskopie ist allerdings nur möglich für Kerne mit einem Kernspin  $I \neq 0$ <sup>5</sup>, des Weiteren ist  $I = 1/2$  von Vorteil, da Kerne mit größerer Spin-Quantenzahl zusätzlich zur dipolaren Wechselwirkung zwischen den Kernen auch eine quadrupolare Wechselwirkung aufgrund eines elektrischen Kern-Quadrupolmoments aufweisen. Dies hat eine störende Signalverbreiterung zur Folge [8, 9].

Werden Atomkerne mit einem Drehimpuls und einem magnetischen Moment in ein homogenes, statisches Magnetfeld  $B_0$  gebracht, so orientiert sich der Drehimpuls-Vektor  $P$  in bestimmten Winkeln zum  $B_0$ -Vektor. Dieses Verhalten wird als Richtungsquantelung bezeichnet. Dabei wird angenommen, dass das  $B_0$ -Feld in  $z$ -Richtung angelegt wird.

$$P_z = m\hbar \quad (2.3)$$

Der Drehimpuls in  $z$ -Richtung ergibt sich aus dem Produkt der Orientierungs- bzw. magnetischen Quantenzahl und dem Plankschen Wirkungsquantum. Die magnetische Quantenzahl kann  $(2I + 1)$  Werte annehmen, für einen Kern mit Kernspin  $I = 1/2$  ergeben sich also zwei  $m$ -Werte ( $\pm 1/2$ ).

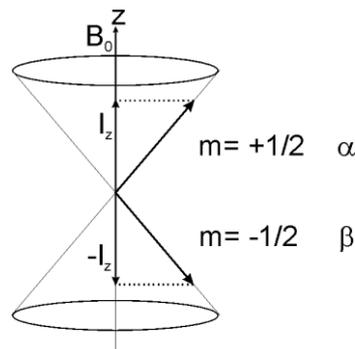


Abbildung 7: Für Kerne mit Spin  $I = 1/2$  ergeben sich 2 mögliche Einstellungen im Magnetfeld. (Die Abbildung wurde entnommen aus <sup>6</sup>.)

Auch das magnetische Moment lässt sich in Feldrichtung  $z$  beschreiben:

$$\mu_z = m\gamma\hbar \quad (2.4)$$

Das magnetische Moment präzediert mit der Larmor-Frequenz  $\nu_L$  um die  $z$ -Achse (entspricht der Richtung des Magnetfeldes).

$$\nu_L = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| B_0 \quad (2.5)$$

<sup>5</sup> Liegt eine ungerade Anzahl an Protonen und/oder Neutronen im Atomkern vor, dann ist  $I \neq 0$ .

<sup>6</sup> [www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR\\_MS.ppt](http://www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR_MS.ppt)

Die Energie der Kerne im Magnetfeld ergibt sich aus dem Produkt des magnetischen Moments und der magnetischen Flussdichte  $B_0$ .

$$E = -\mu_z B_0 \quad (2.6)$$

Da ein Kern  $(2I + 1)$  Orientierungsmöglichkeiten hat, gibt es genau so viele Energiezustände (Zeeman-Niveaus).

Im thermischen Gleichgewicht gehen die Kerne eine Boltzmann-Verteilung ein, es entsteht also eine Energiedifferenz  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$ , die aber im Vergleich zur thermischen Energie<sup>7</sup> sehr klein ist. Dies hat zur Folge, dass der energieärmere ( $\alpha$ ) Zustand nur ein bisschen (ppm-Bereich) stärker besetzt ist, als der energiereichere ( $\beta$ ) Zustand. Das Besetzungsverhalten kann durch die Zeeman-Aufspaltung beschrieben werden:

$$\frac{N_{(\beta)}}{N_{(\alpha)}} = e^{\frac{-\Delta E}{k_B T}} \quad (2.7)$$

Für die NMR-Messung ist ein größerer Besetzungsunterschied von Vorteil. Hier liegt eine größere Gesamtmagnetisierung vor, was somit zu einer Intensitätserhöhung des Signals führt [9].

---

<sup>7</sup> Thermische Energie =  $k_B T$ , wobei  $k_B$  für die Boltzmann Konstante steht [9].

## Impuls-Anregung und Relaxation

Die Messprobe wird in ein homogenes, konstantes Magnetfeld gebracht wodurch sich die Spins der Atomkerne im thermischen Gleichgewicht nach der Zeeman-Aufspaltung anordnen. Wird die Probe nun einem Hochfrequenzimpuls (Radiofrequenzpuls) ausgesetzt, kommt es zur gleichzeitigen Anregung aller Kerne einer Sorte, das thermische Gleichgewicht der Spinsysteme wird gestört. Dies hat eine Änderung des Spin-Besetzungsverhältnisses zur Folge, wodurch die Gesamtmagnetisierung<sup>8</sup>  $M_0$  beeinflusst wird. Der Impuls hat eine bestimmte Frequenz und wird nur sehr kurz eingestrahlt.

Damit es allerdings zur Wechselwirkung zwischen den magnetischen Kernspins und den eingestrahlten, elektromagnetischen Wellen kommt, muss letztere eine Frequenz aufweisen, die der Energiedifferenz zwischen  $\alpha$  und  $\beta$  Zustand entspricht (Resonanzbedingung).

Nach Beendigung der Störung findet die Relaxation statt. Relaxation wird der Vorgang bezeichnet, der die Kernspin-Magnetisierung in ihren Ausgangszustand (Gleichgewichtszustand) zurückstreben lässt.

Das detektierte Signal vom NMR-Spektrometer wird FID (Free Induction Decay, Induktionsabfall) genannt. Die erhaltene Information in Zeitdomäne kann mittels Fourier Transformation in eine Frequenzdomäne (Spektrum) umgerechnet werden [9].

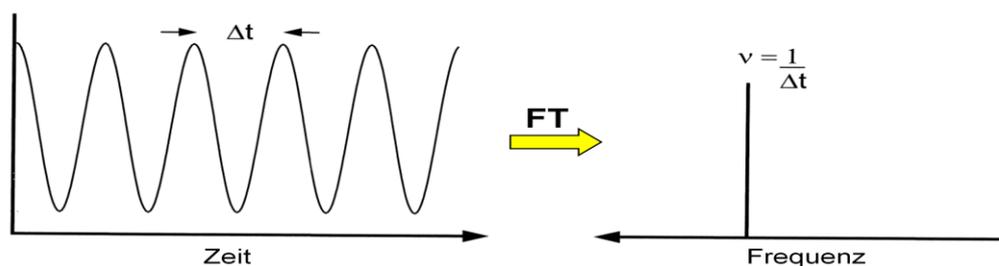


Abbildung 8: Umwandlung des FID (Funktion der Zeit) durch eine Fourier Transformation in eine Frequenzabhängige Funktion. (Die Abbildung wurde entnommen aus<sup>9</sup>.)

<sup>8</sup> Die Gesamtmagnetisierung  $M_0$  ist die Summe aller magnetischen Kernmomente und wird auch Makroskopische Magnetisierung genannt. Es zählt allerdings nur die z-Komponente, da sich x- und y-Komponenten ausgleichen [9].

<sup>9</sup> [www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR\\_MS.ppt](http://www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR_MS.ppt)

## Einführung in das Vektormodell [10]

Um die Wechselwirkung von ungepaarten Spins eines Atomkerns (Kernspin magnetisches Moment) in einem magnetischen Feld zu beschreiben wird das Vektormodell herangezogen.

Wie schon erwähnt, wird ein homogenes, magnetisches Feld  $B_0$  in  $z$ -Richtung angelegt. Nach einer gewissen Zeit hat sich ein Gleichgewicht eingestellt, in der sich die Gesamtmagnetisierung entlang der  $z$ -Achse orientiert. Die Spins ordnen sich nach der Zeeman-Aufspaltung an und präzidieren mit der Larmourfrequenz um die  $z$ -Achse.

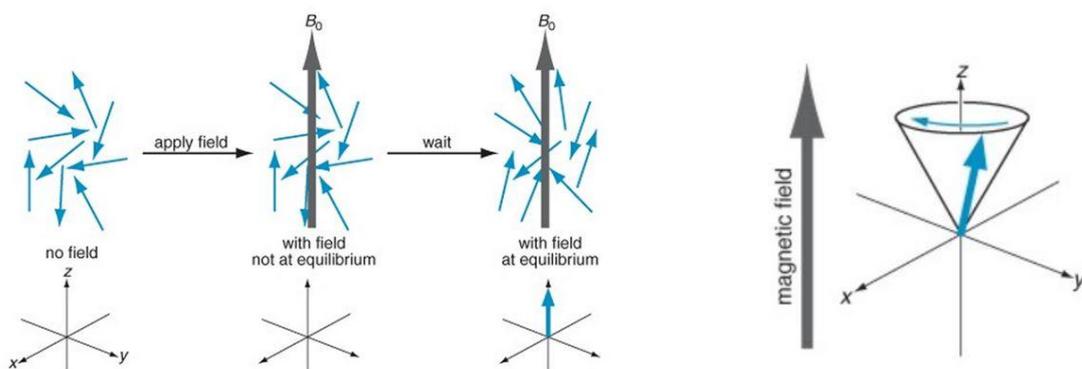


Abbildung 9: Ausrichtung der Spins im Magnetfeld – Vektormodell. (Die Abbildung wurde entnommen aus [10].)

Um Impulsexperimente anschaulich zu beschreiben muss ein neues Bezugssystem (das „rotierende Koordinatensystem“) eingeführt werden.

Ein Impuls bewirkt die Auslenkung der Magnetisierung von der  $z$ -Achse in die  $x,y$ -Ebene. Ganz so einfach ist es allerdings nicht, da die Einstrahlung des Radiofrequenzpulses auch ein neues magnetisches Feld  $B_1$  erzeugt. Um das Modell nun zu vereinfachen, rotiert das neue Koordinatensystem (mit  $x',y'$  und  $z' = z$ ) um die  $B_0$ -Achse (=  $z$ -Achse). Das hat den Vorteil, dass das Hochfrequenzfeld ( $B_1$ ) nun als statisch angesehen werden kann. Die Kernmagnetisierung rotiert also nach der Pulseinwirkung um  $B_1$  ( $x'$ -Achse).

## Pulseinwirkung und Relaxationsmethoden anhand des Vektormodells [9]

In Gleichgewichtslage ist der  $\alpha$  Zustand der Zeeman-Aufspaltung stärker mit Spins besetzt als der  $\beta$  Zustand, die Gesamtmagnetisierung  $M_0$  liegt in  $+z$ -Richtung ( $M_0 = M_z$ ).

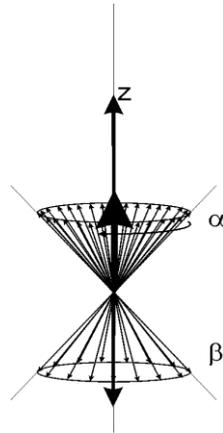


Abbildung 10: Spin-Besetzung des  $\alpha$  und  $\beta$  Zustand der Zeeman-Aufspaltung. (Die Abbildung wurde entnommen aus <sup>10</sup>.)

Durch das Einstrahlen eines Impulses in  $x$ -Richtung wird der Magnetisierungsvektor  $M_0$  aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt.

- Wird das System durch einen **90° Puls** aus der Gleichgewichtslage gebracht, so wird ein sogenanntes „Pseudo-Gleichgewicht“ der Spins hergestellt. Beide Energieniveaus ( $\alpha$  und  $\beta$  Zustand) sind nun gleich besetzt. Die Gesamtmagnetisierung  $M_z$  wird durch diesen  $\pi/2$ -Puls auf die  $y'$ -Achse gelenkt. In  $z$ -Richtung existiert nun keine Magnetisierung mehr ( $M_z = 0$ ). Die Quermagnetisierung  $M_{y'}$  wird gemessen, da die Empfängerspule der Kernresonanzsignale an der  $y$ -Achse angeordnet ist.
- Durch einen **180° Puls** wird der  $\beta$  Zustand stärker als der  $\alpha$  Zustand besetzt (die Spin-Besetzung wird also invertiert), was eine Gesamtmagnetisierung in  $-z$ -Richtung zur Folge hat ( $M_z = -M_0$ ).

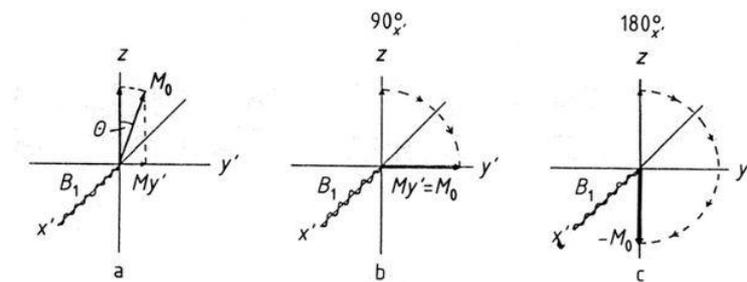


Abbildung 11: Vektormodell der Gesamtmagnetisierung  $M_0$  (a), nach einem 90° (b) bzw. 180° (c) Puls aus  $x$ -Richtung. (Die Abbildung wurde entnommen aus [9].)

<sup>10</sup> [www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR\\_MS.ppt](http://www.uni-graz.at/klaus.zangger/NMR_MS.ppt)

### Spin-Gitter-Relaxation ( $T_1$ ) [5, 9]

Experimentell kann die *Spin-Gitter-Relaxation* oder auch *longitudinale Relaxation*  $T_1$  durch ein Saturation-Recovery-Experiment oder durch ein Inversion-Recovery-Experiment durchgeführt werden. Das Symbol  $\tau$  ist die Evolutionszeit, die Zeit, in der das System relaxiert. FID steht für Free Induction Decay.

- Saturation-Recovery-Experiment:  $n\ 90^\circ - \tau - 90^\circ - \text{FID}$
- Inversion-Recovery-Experiment:  $180^\circ - \tau - 90^\circ - \text{FID}$

Mathematisch kann der Spin-Gitter-Relaxations-Prozess mit einer Differentialgleichung erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (2.8)$$

Nach der Pulseinwirkung bewirkt die Relaxation ein Zurückkehren der Gesamtmagnetisierung in  $+z$ -Richtung. Die Dauer dieses Vorganges wird durch die **Spin-Gitter-Relaxationszeit**  $T_1$  bestimmt. Die Energie, die das System während der Einwirkung des Radiofrequenzpulses aufgenommen hat, muss also wieder abgegeben werden. Dabei ist  $T_1$  die charakteristische Zeit, in der diese Energie strahlungslos an die Umgebung (Gitter) übertragen wird.

### Spin-Spin-Relaxation ( $T_2$ ) [5, 9]

Experimentell wird die Bestimmung der *Spin-Spin* oder *transversalen Relaxationszeit*  $T_2$  mit einem Spin-Echo Verfahren durchgeführt. Das Echo wird eingesetzt um die Inhomogenitäten im Magnetfeld  $B_0$  zu beseitigen.

Zuerst wird die Magnetisierung in  $z$ -Richtung durch einen  $90^\circ$  Puls aus der  $x$ -Richtung auf die  $y'$ -Achse ausgelenkt. Nach einer variablen Wartezeit ( $\tau$ ) relaxieren die einzelnen Kernspins aufgrund Inhomogenitäten unterschiedlich schnell, die Phasenkohärenz der Spins wird aufgehoben. Dies bedeutet, dass die Kerne nicht mehr gebündelt präzidieren. Durch den Verlust ihrer Phasenbeziehung, fächert sich das Bündel in der  $y'$ -Ebene auf. Mit fortschreitender Auffächerung wird die Magnetisierung  $My'$  kleiner. Mit einem zweiten

Puls (z.B.  $180^\circ$  oder  $64^\circ$  in  $y$ -Richtung eingestrahlt) werden die Kernspinvektoren wieder refokussiert. Nach einer weiteren Wartezeit ( $2\tau$ ) sind die Kernspins wieder in Phase.

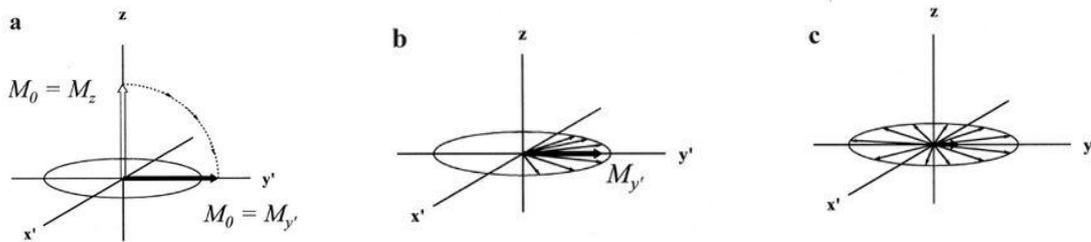


Abbildung 12: Spin-Spin Relaxation:  $90^\circ$  Puls und die darauf folgende Auffächerung der Spins in  $y$ -Ebene nach  $\tau$ . (Die Abbildung wurde entnommen aus [9].)

Die **Spin-Spin Relaxationszeit**  $T_2$  wird durch das Verschwinden der Quermagnetisierung  $M_{y'}$  bestimmt, was bedeutet die  $T_2$  Relaxation findet in der Zeit  $2\tau$  in  $y'$ -Ebene statt.

$$\frac{dM_{y'}}{dt} = -\frac{M_{y'}}{T_2} \quad (2.9)$$

Während dieses Vorgangs ändert sich die Energie nicht. Das Verlieren der Phasenbeziehung hat aber Einfluss auf die Entropie des Spinsystems, sie nimmt zu.

#### Relaxation im rotierenden Koordinatensystem ( $T_{1\rho}$ ) [5]

Durch schwache externe Magnetfelder (Hochfrequenzfeld) können langsame Ionen-Bewegungsprozesse im kHz-Bereich erfasst werden, die mittels Spin-Gitter Relaxationsmethoden wegen zu starker Magnetfelder nicht detektierbar sind. Die  $T_1$  Messungen werden in einem Magnetfeld der Stärke mehrerer Tesla durchgeführt um Sprungprozesse im MHz-Bereich zu sehen. Um nun Sprungprozesse im kHz-Bereich zu erfassen, muss ein schwächeres „locking“-Feld  $B_1$  anstatt des statischen, externen  $B_0$ -Feldes verwendet werden.

Zuerst muss die Magnetisierung durch einen  $90^\circ$  Puls in die  $x$ -, $y$ -Ebene ausgelenkt werden. Um die Magnetisierung hier dann festhalten zu können, wird das externe  $B_0$  Feld durch ein schwächeres  $B_1$  Feld (mit einer „locking“ Frequenz) ausgetauscht. Der „locking“ Puls bewirkt eine Polarisierung der Magnetisierung in der  $x'$ , $y'$ -Ebene des rotierenden Koordinatensystems. Die Amplitude der Magnetisierung passt sich während des „locking“-

Pulses des kleinen  $B_1$ -Feldes an. Dieser 'transversale' Relaxationsvorgang wird durch diffusive Bewegungen der Spins induziert.

### Ausgewählte NMR Methoden

Wie schon erwähnt, eignet sich die Kernspinresonanz-Spektroskopie um Transportprozesse in Festkörpern zu beschreiben. Es gibt eine Menge NMR-Methoden (siehe Bild unten). Da sich die Methoden in den Zeitspannen der Diffusion unterscheiden, ergänzen sich die aus ihnen gewonnenen Informationen sehr gut. Es werden dadurch Sprungprozesse in den Frequenzbereichen MHz bis Sub-Hz Bereichen abgedeckt. Hier werden allerdings nur die drei Methoden kurz näher erklärt, welche auch praktisch für diese Arbeit angewandt wurden.

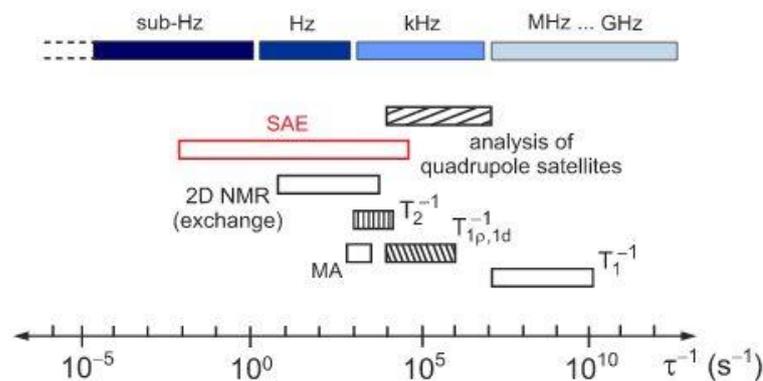


Abbildung 13: Verschiedene NMR-Methoden zur Bestimmung von Diffusionsprozessen in Festkörpern. (Die Abbildung wurde entnommen aus [5].)

### **MAS-NMR**<sup>11</sup>

In einem Festkörper finden Kernspin-Interaktionen in allen Richtungen statt, die Diffusion ist richtungsabhängig. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen entstehen aufgrund der anisotropen Bewegung. Dies kann zu Signalverbreiterungen bzw. Peaküberlagerungen im Spektrum führen, wodurch eine Auswertung der Spektren erschwert wird. Der Diffusionsprozess in Festkörpern ist im Vergleich zu Flüssigkeiten sehr langsam. Aufgrund der molekularen

<sup>11</sup> <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5053/3.pdf> [3.2.2016]

Bewegung in Flüssigkeiten werden viele anisotrope Wechselwirkungen ausgemittelt, wodurch die isotrope (richtungsunabhängige) Diffusion überwiegt. Flüssig NMR-Spektren haben schmale Peaks, was die Interpretation erheblich erleichtert.

*Magic-Angle-Spinning* NMR ist eine Methode mit der es (bei ausreichender Rotationsfrequenz) möglich ist, den anisotropen Teil der chemischen Verschiebung, sowie schwache dipolare Wechselwirkungen heraus zu mitteln. Das zu untersuchende Pulver verhält sich dann ähnlich einer Flüssigkeit. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Linienbreiten der Peaks viel schmaler als bei herkömmlichen Festkörper-NMR-Messungen sind. Deshalb spricht man auch von einer hochauflösenden NMR-Methode.

Bei einem MAS-Experiment wird die Probe in einem Winkel von  $54,7^\circ$  („magischer Winkel“) zum äußeren Magnetfeld angebracht. Die Probe rotiert mit hoher Drehzahl (kHz-Bereich) um die eigene Achse.

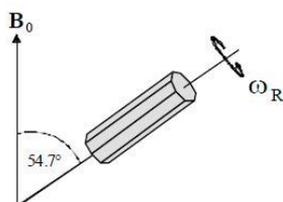


Abbildung 14: Anordnung des Rotors im NMR-Spektrometer. (Die Abbildung wurde entnommen aus <sup>12</sup>.)

### **SAE-NMR** [5, 11]

Die *Spin-Alignment Echo* SAE-Methode zählt zu den stimulierten Echomessungen. Die SAE-Technik ermöglicht die Untersuchung extrem langsamer Diffusionsprozesse, welche mittels Relaxationszeitmessungen nicht untersucht werden können. Anhand des Echos (SAE-Zerfall) kann auf die Umgebung der wandernden Kerne geschlossen werden. Im Idealfall kann mit dieser Methode sogar eine direkte Bestimmung der Sprungrate erfolgen. Voraussetzung für dieses Experiment sind Quadrupolkerne, also Kerne mit einem Spin  $I > \frac{1}{2}$  (z.B.  ${}^6\text{Li}$  mit  $I = 1$  oder  ${}^7\text{Li}$  mit  $I = 3/2$ ), wobei Spins  $I > 1$  stärkere Quadrupolmomente

---

<sup>12</sup> <http://duepublico.uni-duisburg-essen.de/servlets/DerivateServlet/Derivate-5053/3.pdf> [3.2.2016]

aufweisen und somit geeigneter für diese Methode sind. Bei SAE-NMR-Messungen wird die Wechselwirkung zwischen den Quadrupolmomenten der Kerne und den elektrischen Feldgradienten (EFG) ausgenutzt. Ein Zerfall des SAE-Signals ist nur dann gegeben, wenn die Spins unterschiedliche Umgebungen (EFGs) wahrnehmen. Das heißt, sie müssen sich bewegen und die lokale, elektrische Umgebung darf nicht überall gleich sein. Die Untersuchung eines perfekten Einkristalls mit einem einzigen Spin-Platz würde kein SAE-Signal geben, das durch Diffusion beeinflusst werden könnte. Die Grundlage für Zwei-Zeiten Spin-Alignment Experimente, die Dreipulsfolge, wurde von Jeener und Broekaert (1967) [12] festgelegt. Zwischen den Pulsen werden die Präparations- und die Mischzeit definiert. Während der Präparationszeit wird das Echo generiert und während der Mischzeit kommt es zum Magnetisierungstransfer zwischen den Spins. Im Idealfall sind im SAE-Spektrum nur die Satelliten des eigentlichen Peaks zu sehen, welche durch elektrisch-quadrupolare Wechselwirkungen zustande kommen. Man möchte also so wenig störende dipolare Wechselwirkung (Wechselwirkung der Spins im Raum, Intensität des eigentlichen Peaks) wie nur möglich generieren. Dies kann mit einer kurzen Präparationszeit erreicht werden, die Mischzeit hingegen ist variabel. Das Echo-Signal wird, wie bei der  $T_2$ -Messung, in  $x',y'$ -Ebene detektiert.

### ***2D-Austausch NMR (NOESY) [10]***

Ein 2-dimensionales Spektrum entsteht durch das Aufnehmen von einer Serie 1-dimensionaler Spektren. Ein 1D-NMR Experiment besteht aus Präparations-, Evolution-, und Mischzeit. Beim 2D-NMR Experiment werden nun Spektren aufgenommen, wobei die zeitliche Entwicklung (Evolution bzw. Präparationszeit) schrittweise inkrementiert wird.

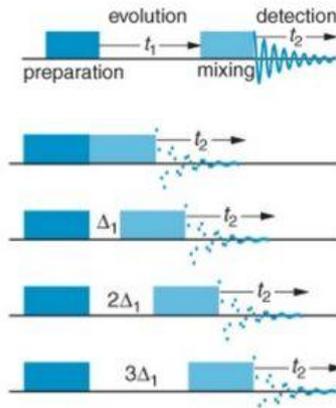


Abbildung 15: Aufbau eines NMR-Experiments aus Präparations-, Evolutions und Mischzeit. Entstehung eines 2D-Spektrums. (Die Abbildung wurde entnommen aus [10].)

Ein 1D-NMR Spektrum lässt sich generieren, indem die Zeitdomäne durch eine Fourier Transformation in eine Frequenzdomäne umgewandelt wird. Diese wird dann gegen die Intensität der Peaks geplottet. Bei einem 2D-Spektrum ist die Zeitdomäne allerdings von  $t_1$  und  $t_2$  abhängig. Man kann die Information der Zeitdomänen als Matrix ansehen. Um diese Information in eine Frequenz-Matrix umzuwandeln, ist es nötig die Reihen sowie auch die Spalten der Matrix zu Fourier transformieren. Die fertige Matrix entspricht dem 2D-Spektrum. Im Kontourplot werden die zwei Frequenzdomänen gegeneinander geplottet. Ein Signal im Spektrum entspricht einem Peak, welcher von zwei Frequenzen abhängt.

*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy* (NOESY) ist ein 2D-Experiment, wo der Magnetisierungstransfer durch einen Relaxationsprozess stattfindet.

Kreuzsignale im NOESY-Spektrum weisen auf eine Kreuzrelaxation hin. Diese gibt Auskunft über die räumliche Anordnung der Spins. Sind die Spins verschiedener Kerne einander sehr nahe, kommt es zur Übertragung der Relaxation von einem Spin eines Kerns auf den Spin eines anderen Kerns. Mit dieser Methode können Austauschprozesse der Ionen in der Gitterstruktur eines Festkörpers nachgewiesen werden.

### 3. Impedanz

#### Definition und mathematische Grundlagen

Neben der NMR-Spektroskopie ist die Impedanzspektroskopie eine mögliche Methode um Materialien, im Hinblick auf ihre Ionenleitfähigkeit, zu charakterisieren. Die Impedanzspektroskopie ist eine sehr häufig verwendete Methode, die über einen weiten Frequenzbereich ( $10^{-2}$  bis  $10^7$  Hz) gemessen werden kann. Dadurch ist es u.a. möglich, den langreichweitigen Ionentransport in Festkörpern nachzuweisen. Die Methode ermöglicht nicht nur eine Bestimmung der Gesamtleitfähigkeit, es können im Idealfall auch die Leitfähigkeitsanteile den verschiedenen Bereichen in der Probe zugeordnet werden [13].

Das Prinzip der Impedanz-Spektroskopie ist folgendes: Das zu untersuchende Material wird zwischen zwei Elektroden angebracht und einer Wechselspannung  $U(t)$  bestimmter Frequenz ( $\nu = \frac{2\pi}{\omega}$ , mit  $\omega$  als Kreisfrequenz) ausgesetzt. Der resultierende Wechselstrom  $I(t)$  wird dann gemessen. Dieser Strom hat dieselbe Frequenz wie die Wechselspannung, ist allerdings gegenüber  $U(t)$  phasenverschoben [14, 15].

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) \quad (3.1)$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (3.2)$$

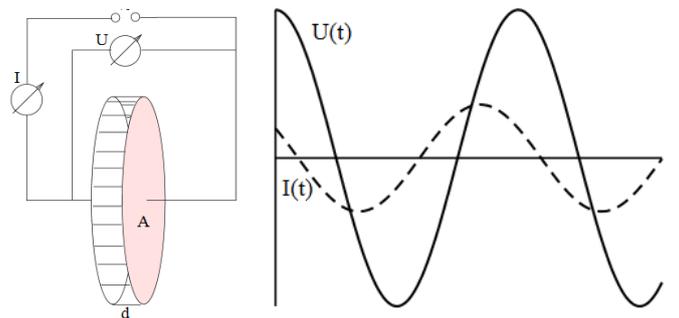


Abbildung 16: Rechts: Eine Tablette (mit der Fläche  $A$  und der Dicke  $d$ ) wird zwischen den Elektroden angebracht, an der Wechselspannung angelegt und Strom gemessen wird. Links: Darstellung der Phasenverschiebung  $\varphi$  der beiden Signale  $U(t)$  und  $I(t)$ . (Die Abbildung wurde entnommen aus [15].)

Da die Größen  $U(t)$  und  $I(t)$  allerdings nicht nur als Cosinus Funktion, sondern auch mit Hilfe der komplexen Zahlenebene beschrieben werden können, wird an dieser Stelle die Markierung komplexer Größen durch folgendes Schriftzeichen  $\sim$  eingeführt. Die

Umwandlung erfolgt über:  $\exp(i\varphi) = \cos(\varphi) + i\sin(\varphi)$ . Die Imaginäre Zahl  $i$  steht für  $\sqrt{-1}$  [14].

$$\tilde{U}(t) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (3.3)$$

$$\tilde{I}(t) = I_0 \exp(i(\omega t - \varphi)) \quad (3.4)$$

Die Formel für die Leitfähigkeit lautet:  $\sigma(\omega) = \frac{I}{U} \cdot \frac{d}{A}$ .  $A$  steht für die Fläche der Tablette (bzw. der Elektrodenoberfläche) und  $d$  gibt die Probendicke bzw. den Abstand der beiden Elektroden an.

Die komplexe Leitfähigkeit ergibt sich aus der Summe des Real- und des Imaginärteils der Leitfähigkeit:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (3.5)$$

Der Realteil  $\sigma'$  beschreibt den Energieanteil der in Wärmenergie umgewandelt wird. Der Imaginärteil  $\sigma''$  hingegen beschreibt den Teil der elektrischen Energie, welcher in der Probe gespeichert wird [15].

Analog zum Ohmschen Gesetz  $U = R \cdot I$  kann die Impedanz  $\tilde{Z}$  (auch komplexer Widerstand genannt) beschrieben werden:

$$\tilde{U} = \tilde{Z} \cdot \tilde{I} \quad (3.6)$$

Die komplexe Impedanz ist also der Kehrwert der komplexen Leitfähigkeit. Die Impedanz kann ebenfalls in Real- und Imaginärteil zerlegt werden (siehe Bild unten) [14].

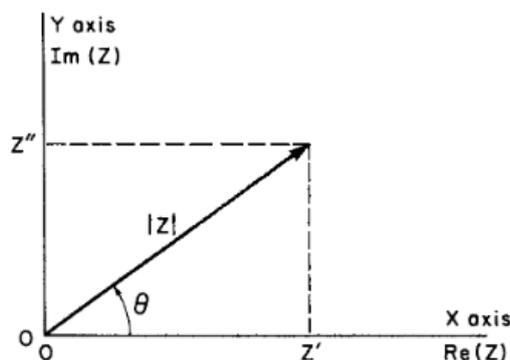


Abbildung 17: Auftragung des Real- (x-Achse) und des Imaginärteils (y-Achse) der Impedanz  $\tilde{Z}$  [16].

Der reziproke Wert der Impedanz ergibt die Admittanz  $\tilde{Y}$  (auch komplexer Leitwert genannt). Weitere wichtige Kenngrößen die im Zusammenhang mit der Impedanzspektroskopie stehen sind die Modulusfunktion  $\tilde{M}$  und die dielektrische Permittivität  $\tilde{\epsilon}$ . Für die beiden letzt genannten Parameter muss die Kapazität<sup>13</sup>  $C$  eingeführt werden, wobei für einen Plattenkondensator gilt  $C = \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d}$  [14].

$$\tilde{M} = i\omega C \tilde{Z} \quad (3.7)$$

$$\tilde{\epsilon} = \frac{\tilde{Y}}{i\omega C} \quad (3.8)$$

Für eine genauere Beschreibung und Herleitung der oben angeführten Formeln (3.7 und 3.8) wird auf die Literatur [16] verwiesen.

### Darstellung der Ergebnisse

Das **Leitfähigkeitsspektrum** wird durch eine doppelt logarithmische Auftragung erhalten. Es wird dabei die Kreisfrequenz  $\omega$  gegen den Realteil der Leitfähigkeit  $\sigma'$  aufgetragen. Dabei können drei Bereiche unterschieden werden: die Gleichstromleitfähigkeit, der Dispersionsbereich und das Hochfrequenz-Plateau.

Bei sehr kleinen Frequenzen erreicht die Leitfähigkeit einen frequenzunabhängigen Plateauwert  $\sigma_{dc} = \sigma'(0)$ , wobei  $dc$  für *direct current* steht. Bei höheren Frequenzen folgt der Dispersionsbereich. Dieser beschreibt den Bereich in dem die Leitfähigkeit frequenzabhängig ist. Dispersion ist ein Phänomen das bei realen Festkörpern auftritt und von der Temperatur abhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen setzt die Dispersion der Leitfähigkeit schon bei kleinen Frequenzen ein. Bei sehr hohen Frequenzen spricht man vom Hochfrequenz-Plateau, es gilt  $\sigma_{hf} = \sigma'(\infty)$ .

Die Frequenz bestimmt in was für einem Zeitfenster die Sprungprozesse der Ionen im Kristallgitter beobachtet werden. Mit steigender Frequenz wird das Zeitfenster immer kürzer. Im Gleichstrombereich ist das Zeitfenster sehr groß, dass wirklich nur erfolgreiche Sprünge nachgewiesen werden. Im Dispersionsbereich werden alle Sprünge gezählt die in der entsprechenden Zeit erfolgen (wobei bei längerem Warten auch ein Zurückspringen der

---

<sup>13</sup> Die Kapazität ergibt sich aus dem Verhältnis der Ladungsmenge, die zwischen zwei isolierten, elektrisch leitenden Materialien gespeichert werden kann, und der Spannung,  $C = \frac{Q}{U}$  [15].

Ionen möglich wäre). Im Hochfrequenzbereich ist das Zeitfenster so kurz, dass alle Sprünge (erfolglose und erfolgreiche) zur Leitfähigkeit beitragen [15].

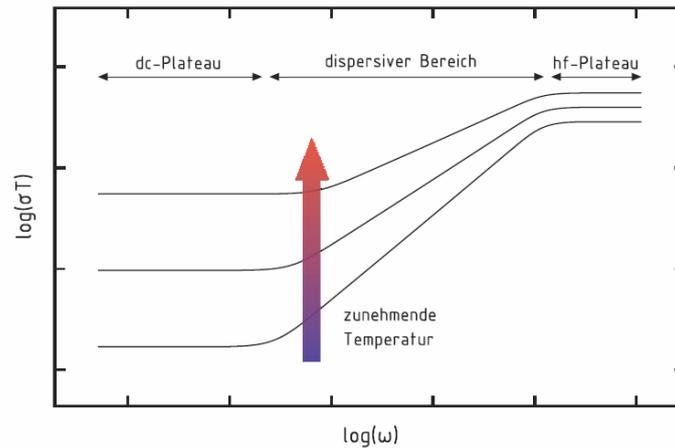


Abbildung 18: Leitfähigkeitsspektrum. (Die Abbildung wurde entnommen aus [14].)

Eine weitere wichtige Darstellungsform der Ergebnisse ist durch den **Nyquist Plot** (Cole-Cole Plot) möglich. Hierbei werden der Imaginärteil und der Realteil der Impedanz bzw. Admittanz gegeneinander aufgetragen (Abb.19) [13].

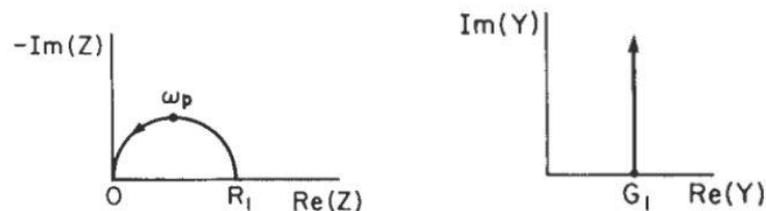


Abbildung 19: Parallelschaltung von Kondensator und Widerstand. Nyquist Diagramme für die Impedanz  $\tilde{Z}$  (links) und die Admittanz  $\tilde{Y}$  (rechts). (Die Abbildung wurde entnommen aus [16].)

Das Impedanzspektrum zeigt im Idealfall einen perfekten Halbkreis, der auf der Abszisse geschnitten wird. Aus dessen Schnittpunkt kann der Widerstand  $R$  der Probe abgelesen werden. Die Kreisfrequenz  $\omega$  wird, wie in Abb.19 dargestellt, in Pfeilrichtung größer. Von dem  $R$ -Wert kann auf verschiedene Regionen im Material zurückgeschlossen werden. Es kann zum Beispiel nachgewiesen werden ob der Widerstand hauptsächlich von der Bulk- bzw. der Korngrenzleitfähigkeit abhängig ist. Im Realfall werden meist „depressed Semicircles“ (nach unten gedrückte, verformte Halbkreise) erhalten, die durch eine Superposition von vielen Halbkreisen entstehen. Dadurch wird die Zuweisung der einzelnen Widerstände der Regionen im Material erschwert bzw. unmöglich gemacht [13].

## 4. Kristallstrukturen von $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

Um sich die Lithium-Ionentransportprozesse durch die Kristallgitter der beiden Festkörper  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  besser vorstellen zu können, wird hier kurz auf die Kristallstrukturen eingegangen.

### $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [17]

Lithium-Titanate kommen in Spinell und in Ramsdellit Struktur vor. Ramsdellit- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  wird unter anderem als Elektrodenmaterial, sowie als Festelektrolyt in Hochtemperatur-Lithium-Ionen-Batterien verwendet.

Orera et al. [3] fassten 2009 die Strukturuntersuchungen von ramsdellite- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  folgendermaßen zusammen. Die Entdeckung der Ähnlichkeit zur  $\gamma\text{-MnO}_2$ -Struktur wird hier auf Jonkers (1957) zurückgeführt. Eine genaue Untersuchung der  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Kristallstruktur wurde dann von Morosin und Mikkelsen (1979) durchgeführt. Ramsdellit- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  gehört zur Raumgruppe  $Pbnm$  mit den Gitterparametern:  $a = 5,016 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,543 \text{ \AA}$ ;  $c = 2,945 \text{ \AA}$ . Die Einheitszelle kann als  $\text{Li}_{2,29}\text{Ti}_{3,43}\text{O}_8$  angegeben werden. Die Struktur besteht aus Oktaedern, wobei an den 6 Ecken Sauerstoffatome platziert sind, in dessen Mitte befindet sich ein Titan-Atom. Die  $\text{MO}_6$  Oktaeder sind an den Ecken miteinander verbunden, wobei immer zwei Oktaeder auch an den Kanten verbunden sind und sich somit zwei Eckpunkte teilen. Dadurch entstehen Doppelreihen, welche durch Kanäle voneinander getrennt sind. Die Struktur bildet ein offenes Netzwerk (siehe Abb.20). Diese offenen Kanäle wären ideal für die Lithium Mobilität.

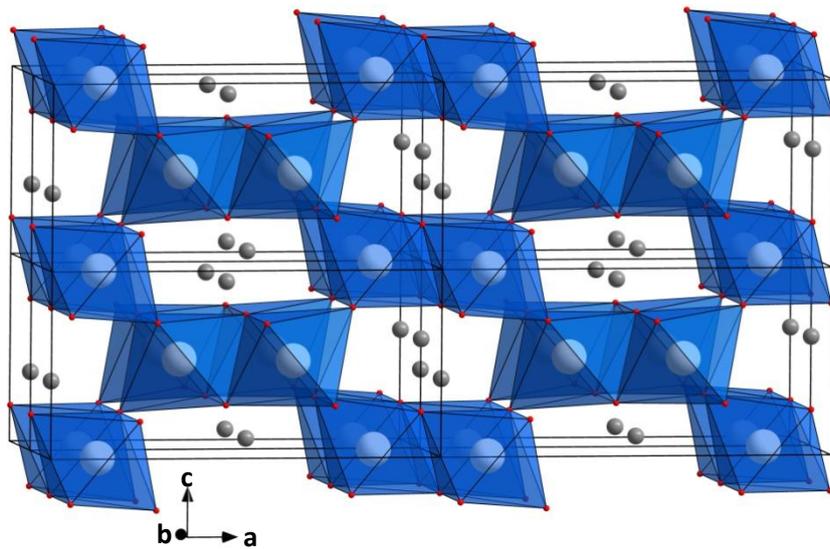


Abbildung 20: Kristallstruktur von  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ; Li (grau), Ti (weiß), O (rot).

Die Titan- und Sauerstoff-Atome konnten von Morosin und Mikkelsen mittels XRD gut zugeordnet werden. Die Position der Li-Atome konnte allerdings nicht genau bestimmt werden. Es wurden daher zwei Modelle vorgeschlagen. Die Li-Atome können sich einerseits nur in den Kanälen aufhalten, wodurch Leerstellen in den Oktaedern entstehen. Dies entspricht Modell 1 mit folgender Formel  $(\text{Li}_{2,29})_c(\text{Ti}_{3,43}\square_{0,57})_f\text{O}_8$ , wobei c für channel/Kanal und f für framework/Rahmen steht. In Modell 2 sind alle Titan-Atome, sowie 25% der Li-Atome mit den Sauerstoffatomen des Oktaeders koordiniert, es kommt also zu keinen Leerstellen. Dadurch entsteht die Formel  $(\text{Li}_{1,72})_c(\text{Ti}_{3,43}\text{Li}_{0,57})_f\text{O}_8$ . Da sich das Lithium-Ion nur entlang einer Richtung (in den Kanälen) bewegen kann, spricht man von einem quasi-1D-Ionenleiter.

## $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ [5]

Die Struktur von Lithiumorthosilikat ( $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) bietet relativ viele kristallographische Lithiumplätze, weshalb sich dieses Material sehr gut als Studienobjekt eignet. Vor allem die hohe Anzahl der magnetisch inäquivalenten Li-Positionen bzw. der Austauschprozess der Li-Ionen im Kristallgitter ist von großem Interesse.

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$  kann in zwei verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Die Hochtemperaturphase wandelt sich unter 900K (627°C) in die Tieftemperaturmodifikation um. Derzeit ist allerdings nur Zweitere bekannt, die Hochtemperaturphase konnte noch nicht kristallographisch bestimmt werden.

Die Tieftemperaturmodifikation von Lithiumorthosilikat gehört laut Jong et al. [18] zur Raumgruppe  $P2_1/m$ . Die Struktur besteht aus isolierten  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, welche mit  $\text{LiO}_n$ -Polyedern über Kanten und Ecken verknüpft sind. Es gibt einen kleinen Überschuss an Li-Gitterplätzen. Da mehr Gitterplätze als Kationen vorhanden sind, ist ein wandern der Li-Kationen im 3D-Ionenleiter möglich.

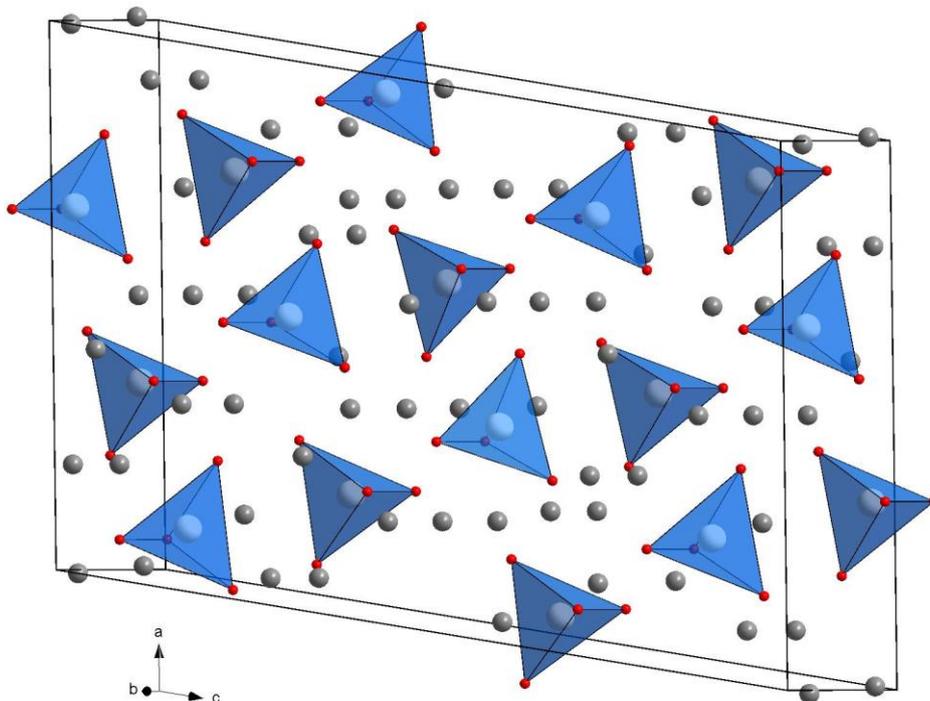


Abbildung 21: Kristallstruktur von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : Li (grau), Si (weiß), O (rot).

## II Experimenteller Teil

Die zwei zu untersuchenden Materialien ( $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) wurden durch Festphasen Reaktionen umgesetzt. Die Vorteile dieser Methode ist einerseits die einfache Durchführung der Synthese bei Normalbedingungen. Des Weiteren gelangen keine externen Verunreinigungen in das Endprodukt [3]. Die Strukturaufklärung der hergestellten kristallinen Produkte erfolgte dann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Um die Lithium Diffusion in den Materialien zu beschreiben wurden verschiedene NMR-Messungen durchgeführt. An der Probe  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  wurde auch eine Impedanzmessung durchgeführt.

### 1. Probenherstellung

#### Synthese von Lithium Orthosilikat $\text{Li}_4\text{SiO}_4$

Die Herstellung erfolgte durch eine Festphasen Reaktion der Ausgangsstoffe  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [3]. Zunächst wurden die Feststoffe zwei Stunden bei 300 rpm in einer Kugelmühle gemahlen. Anschließend wurde das Pulver für vier Stunden bei  $850^\circ\text{C}$  (mit einer Heizrate von  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) in einem Ofen getempert.

#### Synthese von Lithium $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ramsdellite

Auch hier wurde eine Festphasen Synthese durchgeführt [2]. Die Ausgangsstoffe  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  wurden zuerst 13 Stunden bei 500 rpm in einer Kugelmühle gemahlen und danach für zwei Stunden bei  $1000^\circ\text{C}$  (mit einer Heizrate von  $7^\circ\text{C}/\text{min}$ ) im Ofen getempert.

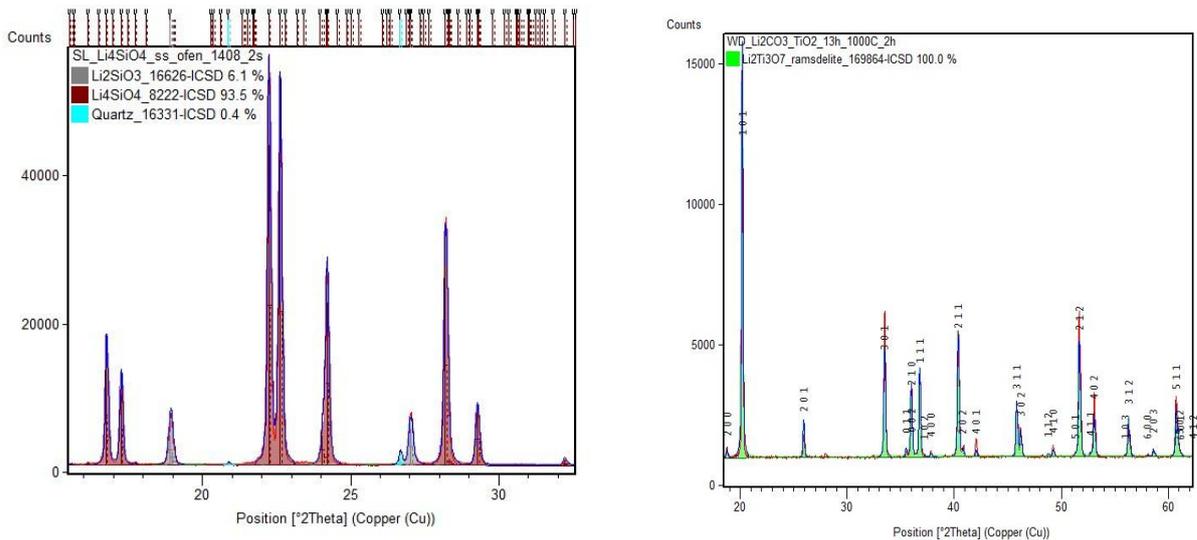


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramme:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (links) und  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (rechts).

Die Röntgendiffraktogramme beider Materialien bestätigten die Herstellung der jeweiligen Substanz.  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  wurde zu 93,5% und  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  zu 100% hergestellt. Die Messung, sowie die Auswertung der Daten erfolgte durch Fr. Prof. Bitschnau und Hr. Prof. Mautner.

## 2. Probenvorbereitung

### NMR

Für statische NMR-Messungen wurde das Pulver in Glasampullen (Durchmesser: 4 mm, Länge 3 – 4 cm) unter Vakuum abgeschmolzen.

Für MAS NMR-Messungen wurde ein Zirkonium-Rotor (Durchmesser: 2,5mm) mit dem Pulver gefüllt und anschließend mit einem Flügelkappen-Verschluss versehen.



Abbildung 23: Probenvorbereitung: abgeschmolzenes Proberöhrchen für statische Messungen (links) und MAS-Rotor (rechts).

## Impedanz

Das fein gemörserte, kristalline  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Pulver wurde zu einer Tablette mit einem Durchmesser von 5 mm gepresst. Hierfür wurde das Pulver für 15 Minuten einer uniaxialen Kraft von 10 kN ausgesetzt. Die Tablette wurde anschließend beidseits mit je 100 nm Gold besputtert (Gerät: *Leica EM SCDO50*; Argon-Atmosphäre). Die Schichtdicke der fertigen Tablette betrug 1,27 mm.

## 3. NMR-Messung

Der Transportprozess von  $^6\text{Li}$  bzw.  $^7\text{Li}$  in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  wurde statisch mittels verschiedener Relaxationsmessungen ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_2$ ), sowie mit SAE-Messungen untersucht. Aber auch  $^6\text{Li}$  MAS-Messungen wurden an der Probe durchgeführt.

Von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  wurden 2D-NOSEY Spektren aufgenommen. Diese Methode zählt zu den hochauflösenden MAS-Messungen und wird durchgeführt, um  $^6\text{Li}$ -Austauschprozesse nachzuweisen.

Da NMR-Methode eine temperaturabhängige Messmethode ist, wurden die Experimente bei mehreren tiefen und hohen Temperaturen durchgeführt.

## Pulssequenzen und Parameter

Die Bilder der Pulsfolgen wurden mit folgenden Abkürzungen beschriftet:

- DI*** Die Wartezeit *DI* ist die Zeit, die gebraucht wird bis die Magnetisierung vollständig in z-Richtung aufgebaut ist. Sie entspricht ca. der fünf-fachen  $T_1$ -Zeit und ist somit temperaturabhängig.
- t<sub>p</sub>*** Die Präparationszeit  $t_p$  (auch Evolutionszeit genannt) ist die Wartezeit in der die Magnetisierung bzw. das Echo generiert wird.
- t<sub>m</sub>*** Die Mischzeit  $t_m$  wird in die Pulssequenzen jener Experimente eingeführt, bei denen ein Austausch der Ionen erwartet wird, also bei SAE- und MAS-Experimenten. In dieser Zeit erfolgt der Magnetisierungstransfer unter den Spins.
- P*** Radiofrequenz-Puls ( $\pi/2 = 90^\circ$ ,  $\pi/4 = 45^\circ$ ,  $64^\circ$ , VP = variable pulse)
- FID*** Free Induction Decay

„Liste“: beschreibt in was für Zeitabständen ( $t_p$  bzw.  $t_m$ ) der nächste Puls gesendet wird. Die Abstände wurden aus Zeitgründen logarithmisch gewählt, was bedeutet die Liste enthält viele „kurze“ Werte und nur wenig „lange“ Werte.

## $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

- Spin-Gitter Relaxation  $T_1$

Die  $T_1$ -Relaxation wurde mittels Saturation Recovery Experiment (Pulsprogramm: „PB\_T1“) durchgeführt. Die  $^7\text{Li}$   $T_1$ -Messung wurde bei Temperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  bis  $+210^\circ\text{C}$  durchgeführt. Im Falle der  $^6\text{Li}$   $T_1$ -Messung wurden die Temperaturen  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+160^\circ\text{C}$  gewählt. Der gesendete  $90^\circ$  Puls (P1) hatte bei einer Intensität von 200 Watt eine Pulslänge von ca.  $2 \mu\text{s}$  bei  $^7\text{Li}$  bzw. ca.  $5 \mu\text{s}$  bei  $^6\text{Li}$ . Die „Liste“ der Pulssequenzen (also die Dauer von  $t_p$ ) wurde so gewählt, dass die Zeit, die bis zur Sättigung des Aufbaus der Magnetisierung in  $z$ -Richtung nötig war, abgedeckt war. Es wurden logarithmische Listen gewählt, die je nach Temperatur andere Zeiten abdeckten.

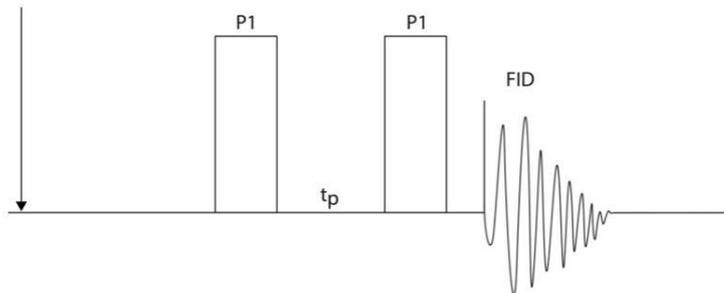


Abbildung 24: Pulssequenz für das *Saturation Recovery-NMR* Experiment.

- Spin-Spin Relaxation  $T_2$

Die  $^7\text{Li}$   $T_2$ -Relaxation wurde mit einem Solid Echo Experiment (Pulsprogramm: „t2qecho“) bei Temperaturen von  $+60^\circ\text{C}$  bis  $+210^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Pulse wurden mit einer Intensität von 200 Watt und einer Pulslänge von ca.  $2,5 - 3 \mu\text{s}$  im Falle des  $90^\circ$  Pulses (P1) bzw.  $1,5 - 2 \mu\text{s}$  für den  $64^\circ$  Puls (P2) eingestrahlt. Für die zeitlichen Abstände zwischen P1 und P2 wurde für  $t_p$  die Liste „T2“ (log. Liste mit Werten von  $10 \mu\text{s} - 10 \text{ms}$ ) verwendet.

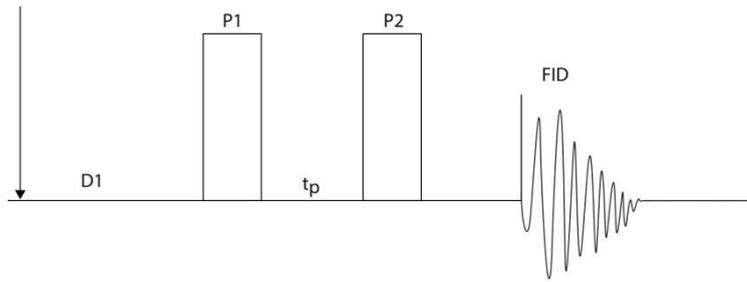


Abbildung 25: Pulssequenz für das *Solid Echo-NMR* Experiment.

- Relaxation im rotierenden Koordinatensystem  $T_{1\rho}$

Das Experiment wurde bei denselben Temperaturen wie die  $^7\text{Li}$   $T_1$ -Messungen mit dem Pulsprogramm „t1roh\_ah\_ve“ durchgeführt. Die Pulslänge von P1 betrug bei einer Intensität von  $200 \text{ W} \cdot 2 - 3 \mu\text{s}$ . Nach dem ersten Puls wurde das Magnetfeld  $B_0$  durch ein schwächeres Magnetfeld  $B_1$  von  $12,5 \text{ kHz}$  ersetzt in dem die Magnetisierung „festgehalten“ wurde. Für den „locking“ Puls wurde eine Pulslänge von  $200 \mu\text{s}$  gewählt, was einer Pulsleistung von  $7 - 17 \text{ W}$  (je nach Temperatur) entsprach. Wie lange die Magnetisierung „geloct“ wird, hängt von den Zeiten in der Liste ab. Es wurde die Liste PB25\_46u\_460m verwendet.

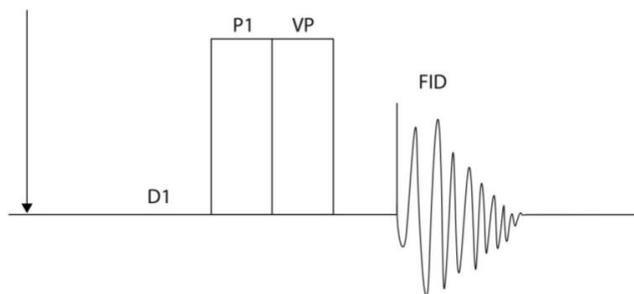


Abbildung 26: Pulssequenz für das *NMR* Experiment zur Bestimmung der  $T_{1\rho}$ -Relaxation.

- Stimulierte Echo NMR

Das  $^7\text{Li}$  Spin-Alignment Echo (SAE) Experiment wurde mit der Jeener-Broekaert Pulsfolge [12] durchgeführt. Zuerst wurde bestimmt welche  $t_p$ -Zeit am sinnvollsten ist. Dafür wurden bei den Temperaturen von  $23^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  und  $80^\circ\text{C}$  Experimente mit fixen  $t_p$ -Zeiten ( $10, 30, 50, 75, 100 \mu\text{s}$ ) und variablen  $t_m$ -Zeiten (log-Liste mit

15 Werten von 1  $\mu\text{s}$  bis 10 s) durchgeführt. Um ein gutes Satelliten-Signal zu bekommen, sollte die  $t_p$ -Zeit so kurz wie möglich gewählt werden. Es wurden aber auch höhere  $t_p$ -Zeiten eingestellt um den Einfluss der  $t_p$ -Zeit auf das Experiment zu beobachten.

Da die  $t_p$ -Zeit so kurz wie möglich gewählt werden sollte, die Echo-Zerfallskurven aber bei einer  $t_p$ -Zeit von 10  $\mu\text{s}$  sehr abweichen von jenen mit höheren  $t_p$ -Zeiten, wurde beschlossen, dass eine  $t_p$ -Zeit von 30  $\mu\text{s}$  am sinnvollsten für weitere Experimente sei. Daraufhin wurde das eigentliche SAE-Experiment (Pulsprogramm: „mwspinaf\_tm“) mit der fixen  $t_p$ -Zeit von 30  $\mu\text{s}$  und derselben variablen  $t_m$ -Liste von vorhin bei den Temperaturen  $-80^\circ\text{C}$  bis  $+80^\circ\text{C}$  (in 20er-Schritten) durchgeführt. Der  $90^\circ$  Puls (P1) hatte eine Intensität von 200 W und eine Länge von ca. 2  $\mu\text{s}$ . Der  $45^\circ$  Puls (P2) hatte bei derselben Intensität eine Pulslänge von ca. 1  $\mu\text{s}$ .

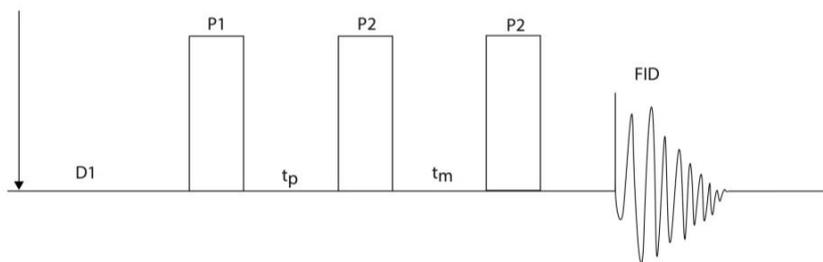


Abbildung 27: Pulssequenz für das  $^7\text{Li}$  Spin-Alignment Echo-NMR Experiment.

Im Falle von  $^6\text{Li}$  wurde, aufgrund des geringeren Kernspins ( $I = 1$ ) im Vergleich zu  $^7\text{Li}$  ( $I = 3/2$ ), eine erweiterte Pulsfolge (Pulsprogramm: „PB\_SAE\_1\_tm“ für variable  $t_m$ -Zeiten, sowie „PB\_SAE\_1\_tp“ für variable  $t_p$ -Zeiten) verwendet.

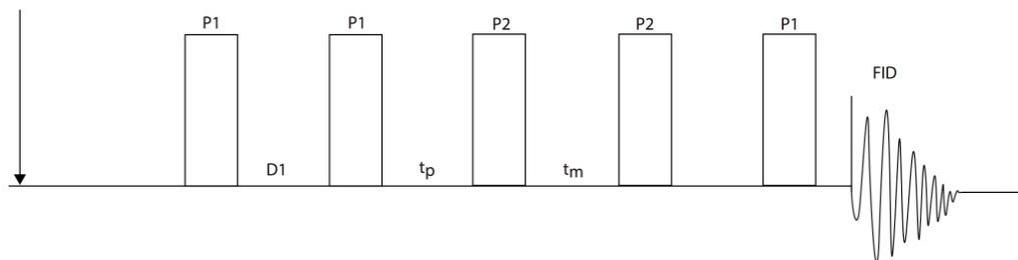


Abbildung 28: Pulssequenz für das  $^6\text{Li}$  Spin-Alignment Echo-NMR Experiment.

Es wurden zwei Puls-Arten mit je einer Intensität von 300 W eingestrahlt. Der  $90^\circ$  Puls (P1) hatte eine Pulslänge von  $5 \mu\text{s}$ , der  $45^\circ$  Puls (P2) hingegen eine von  $2,5 \mu\text{s}$ .

Im Vergleich zu  $^7\text{Li}$  braucht das SAE-Experiment bei  $^6\text{Li}$  eine vergleichsweise hohe Präparationszeit  $t_p$ . Bei den Temperaturen  $+60^\circ\text{C}$  und  $+23^\circ\text{C}$  wurden SAE-Experimente mit fixen  $t_p$ -Zeiten ( $100 - 800 \mu\text{s}$ ) und variablen  $t_m$ -Zeiten, sowie auch Experimente mit fixer  $t_m$ -Zeit ( $316 \mu\text{s}$  und  $31,6 \mu\text{s}$ ) und variablen  $t_p$ -Zeiten durchgeführt. Bei der fixen Präparationszeit  $t_p$  von  $150 \mu\text{s}$  wurde das SAE-Experiment mit variablen  $t_m$ -Zeiten bei  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+160^\circ\text{C}$  ausgeführt.

Im Falle einer variablen  $t_m$ -Zeit wurde dieselbe Liste wie beim  $^7\text{Li}$  SAE-Experiment verwendet. Bei variablen  $t_p$ -Zeiten wurden die Werte  $50 - 900 \mu\text{s}$  gewählt.

- MAS-NMR

Die  $^6\text{Li}$  MAS-NMR wurde bei den Temperaturen  $-30^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  und  $+30^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei der Temperatursensor den Gasfluss nach passieren der rotierenden Probe gemessen hatte. Die Probe erfuhr aufgrund der Rotation höhere Temperaturen als am Sensor angezeigt wurden. Der Rotor wurde in einem Winkel von  $54,7^\circ$  zum Magnetfeld  $B_0$  angebracht und rotierte mit  $30\text{kHz}$  um die eigene Achse. Bei  $200 \text{ W}$  hatte der Puls eine Länge von  $3,33 \mu\text{s}$ . Durchgeführt wurde das Experiment mit dem Pulsprogramm „onepulse“.

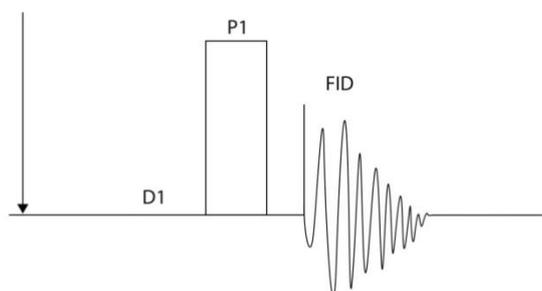


Abbildung 29: Pulssequenz für das MAS-NMR Experiment.

## Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

- 2D NOESY-NMR

Es wurde ein 2 dimensionales Austauschexperiment (Pulsprogramm: „PB\_noesyph“) durchgeführt. Um ein hochauflösendes Spektrum zu erhalten wurde auch hier die MAS-Methode angewandt (siehe Puls Einstellungen MAS-NMR). Um einen Magnetisierungstransfer der Spins zu gewährleisten wurde zur Präparationszeit auch eine Mischzeit hinzugefügt. Da die Probe sehr langsam relaxiert (nach einer Evolutionszeit von 600 s war noch immer keine Sättigung in der Magnetisierungskurve zu sehen) wurde aus Zeitgründen für D1 600 s, 300 s bzw. 60 s gewählt, ohne die Relaxationszeit genau bestimmt zu haben. Der Versuch sollte bei -30°C, 0°C und +30°C (Sensor hinter der rotierenden Probe) durchgeführt werden, wobei eine fixe Mischzeit von 25 ms, 0,1 s bzw. 1s vorgesehen war.

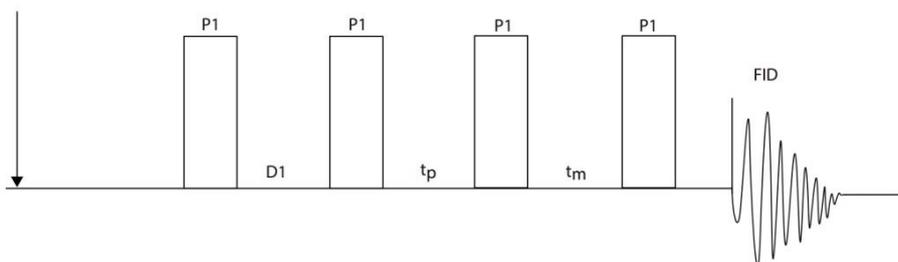


Abbildung 30: Pulssequenz für das 2D-NOESY-NMR Experiment.

## 4. Impedanz-Messung

### $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Der Einbau der Probe in die *aktive ZGS-Zelle*, sowie der Einbau der Zelle in den Kryostaten des Impedanz-Gerätes (*Novocontrol Concept 80 Impedance Spektrometer*) erfolgten durch Anleitung von Stefan Breuer. Um die Temperatur stabil zu halten und die Probe gleichzeitig vor Feuchtigkeit und Kontamination zu schützen, wurde der Kryostat einem konstanten, trockenen  $\text{N}_2$ -Strom ausgesetzt. Für die Messung wurde ein Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 10 MHz mit folgendem Temperaturprofil gewählt: Die Probe wurde von  $20^\circ\text{C}$  auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend stieg die Temperatur weiter auf  $200^\circ\text{C}$  in  $50^\circ\text{C}$ -Schritten. Bei  $210^\circ\text{C}$  startete die Messung, wobei hier 2 Messungen durchgeführt wurden. Ein Vergleich dieser Ergebnisse ist sinnvoll um die Trockenheit der Probe zu bestätigen. Dann wurde die Tablette von  $200^\circ\text{C}$  bis  $-100^\circ\text{C}$  in  $20^\circ\text{C}$ -Schritten vermessen. Zum Schluss wurde die Tablette schonend wieder auf Raumtemperatur gebracht (in den folgenden Schritten:  $-50^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ).

## 5. Geräte und Programme

### Festkörper NMR Gerät

Für diese Arbeit wurden die  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  NMR-Messungen an zwei Bruker Avance III Spektrometern durchgeführt.

- *Avance III 300 Spektrometer* mit einem 7 Tesla Kryomagnet  
Dies entspricht einer Resonanzfrequenz von 44 MHz für  ${}^6\text{Li}$  bzw. 116 MHz für  ${}^7\text{Li}$ .
- *Avance III 500 Spektrometer* mit einem 11 Tesla Kryomagnet  
Dies entspricht einer Resonanzfrequenz von 74 MHz für  ${}^6\text{Li}$  bzw. 194 MHz für  ${}^7\text{Li}$ .



Abbildung 31 NMR Gerät: *Avance III 500 Spektrometer*.

Bei der Untersuchung der Probe  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  kamen beide NMR-Spektrometer zum Einsatz. Die  ${}^6\text{Li}$  MAS- und SAE-Messungen, sowie die  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  Relaxations-Messungen wurden am Avance III 500 Spektrometer durchgeführt. Nur die  ${}^7\text{Li}$  SAE-Messungen wurden am Avance III 300 Spektrometer aufgezeichnet.

Die Probe  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  wurde ausschließlich am Avance III 500 NMR-Gerät untersucht.

## Probenköpfe

Zum Einsatz kamen Bruker-Breitband Probenköpfe.

Für alle statischen Messungen wurde ein *Keramik-Probenkopf* (H7039 PHBBHT 500 WB Ceramics) verwendet. Das abgeschmolzene Probenröhrchen wird hier direkt in den Probenkopf eingebaut, es muss vollständig von der Spule umgeben sein. Der Keramik-Probenkopf kann von  $-150^{\circ}\text{C}$  bis  $350^{\circ}\text{C}$  verwendet werden, daher gilt er als Hochtemperaturprobenkopf. Um die Temperaturen so genau wie möglich zu bestimmen, muss das richtige Thermoelement verwendet werden. Da die Messungen im Temperaturbereich von  $-60^{\circ}\text{C}$  bis  $210^{\circ}\text{C}$  durchgeführt wurden, wurde ein Thermoelement Sensor Typ T in den Probenkopf eingebaut bzw. ein TC-2T Verbindungskasten zwischen NMR-Gerät und PC verwendet.

Bei MAS-Messungen wurde ein spezieller *MAS-Probenkopf* (H8984 PHMAS DVT 500 WB) eingebaut, da hier der Probenbefüllte-Rotor von oben in das NMR-Gerät eingeworfen wird. Hierfür wurde ebenfalls ein Thermoelement Sensor Typ T und ein Verbindungskasten des Typs TC-2T gebraucht.

Der Stecker des Thermoelement-Verbindungskasten Typ TC-2T bekam allerdings am Ende der Versuchsreihe einen Wackelkontakt, weshalb der Kasten ausgetauscht werden musste. Es wurde ein Typ TC-2E für die Fertigstellung des Versuches verwendet. Da das Thermoelement Typ E für Tieftemperaturen eingesetzt wird, musste eine Kalibrationsgerade zur Umrechnung von den Sensoren Typ T in Typ E erstellt. Für die Kalibrierung wurden die Temperaturen  $-40^{\circ}\text{C}$  bis  $+98^{\circ}\text{C}$  in  $10^{\circ}\text{C}$ -Schritten (mittels Eiswasser, siedendem Wasser, Kältemischung aus Aceton/flüssig Stickstoff) gemessen.

Dies betrifft nur die 2D-Austausch-NMR-Messungen der  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  Probe.

## Impedanz Gerät

Für die Impedanz-Messung wurde ein *Novocontrol Concept 80 Impedance Spektrometer* mit einem Alpha-AN breitband Analyzer und einem *Quatro Cryosystem* Vakuumsystem verwendet. Die Messzelle war eine *aktive ZGS-Zelle*.



Abbildung 32: Impedanz-Gerät: *Novocontrol Concept 80 Impedance Spektrometer*.

## Verwendete Programme zur Messung bzw. Auswertung

**Topspin 3.1** (Bruker Biospin GmbH) NMR Experimente wurden am Bruker Avance III Spektrometer durchgeführt und mittels dieses Programms aufgezeichnet bzw. durch Fourier Transformation in Spektren umgewandelt.

**WinDeta 5.73** (Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG) Software für das Impedanz-Gerät.

**IGOR Pro 6.3.7** für die Auswertung der Daten verwendet.

**Diamond 3.2** für die bildliche Darstellung der Kristallstrukturen verwendet.

**Corel Draw X4** - Graphikprogramm.

**Mendeley Desktop 1.15** - Zitierprogramm.

**Microsoft Office 2010** - Word und Excel.

### III Auswertung und Interpretation

#### 1. Ergebnisse aus der NMR

- Alle hier gezeigten NMR-Spektren wurden in Bezug auf die Intensität normiert.
- Als Referenz wurde LiAc ( $\text{LiCOOCH}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) verwendet.

Da die NMR-Spektroskopie eine temperaturabhängige Methode ist, wurde das Material in verschiedenen Temperaturbereichen untersucht. Dabei wurde die Probe zuerst den tiefen Temperaturen ausgesetzt und anschließend erst erhitzt. Grund dafür ist eine mögliche Strukturänderung bei hohen Temperaturen, welche reversibel oder irreversibel sein könnte. Nach den Messungen bei hohen Temperaturen wurde zum Abschluss noch eine Messung bei Raumtemperatur durchgeführt. Beim Vergleich der Spektren der Raumtemperaturmessungen vor und nach dem Erhitzen bzw. Kühlen wurde überprüft ob das Material Strukturveränderungen erlebt hat, also ob es sich noch um das gleiche Material wie vor der Temperaturänderung handelte.

Die Auswirkung der Temperaturabhängigkeit der NMR-Methode spiegelt sich in den Spektren u.a. in der Linienbreite, sowie in der chemischen Verschiebung der Zentrallinie wieder. Allgemein gilt, je höher die Temperatur desto schmaler ist der Linienbreite. Grund dafür ist, dass die Diffusion ein temperaturabhängiger Prozess<sup>14</sup> ist. Je höher die Temperatur ist, desto einfacher kann die nötige Aktivierungsenergie für einen Platzwechsel aufgebracht werden. Das bedeutet, die Diffusion eines Ions durch das Kristallgitter erfolgt bei hoher Temperatur schneller. Bei sehr hohen Temperaturen kann es passieren, dass die Sprungprozesse der diffundierenden Teilchen so schnell erfolgen, dass die einzelnen Li-Platzwechsel nicht mehr aufgelöst werden können. Man spricht dann von Koaleszenz, dem Zusammenfallen der Peaks. Bei tiefen Temperaturen können einzelne Signale aufgelöst werden, welche bei sehr hohen Temperaturen dann verschwinden bzw. kleiner werden würden. Es würde dafür ein neues „gemitteltes“ Signal entstehen. Zusammenfassend: Bei hoher Temperatur findet eine diffusionsbedingte Linienverschmälerung statt, wodurch das

---

<sup>14</sup>  $D = D_0 * \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$  [5, 6].

Spektrum besser aufgelöst wird. Es kann allerdings passieren, dass dadurch Information verloren geht, da Signale „zusammenfallen“ können.

## $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

### Ergebnisse der Relaxationsmethoden

#### $^7\text{Li}$ Spin-Gitter und Spin-Spin Relaxation

In Abb.33 sind die drei  $^7\text{Li}$  Spin-Gitter ( $T_1$ ) Linien-Messungen bei Raumtemperatur (RT) eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass das Kühlen und das Erhitzen der Probe etwas vom Startmaterial abweichen, allerdings nur sehr wenig. Die Probe hat während der Messungen keine strukturellen Veränderungen erlebt. Das Signal bei der Start RT-Messung liegt bei 0,77 ppm und weist eine Breite von 1617,43 Hz auf. Nach dem Kühlen bzw. Heizen verschieben sich die Signale zu 2,29 ppm bzw. 2,23 ppm und 1675,42 Hz bzw. 1904,30 Hz.

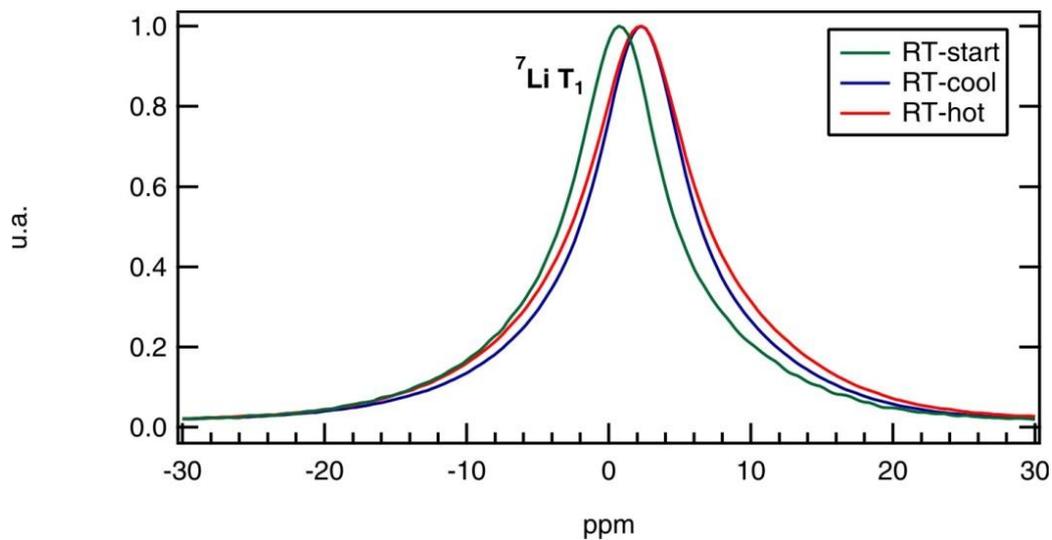


Abbildung 33:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li } T_1$  Spektrum bei RT.

Die  $T_1$ -Relaxationsmessungen wurden bei den Temperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  bis  $+210^\circ\text{C}$  durchgeführt. In dem untersuchten Temperaturbereich zeigen die Spektren jeweils nur ein Signal, was auf eine Li-Position hindeutet.

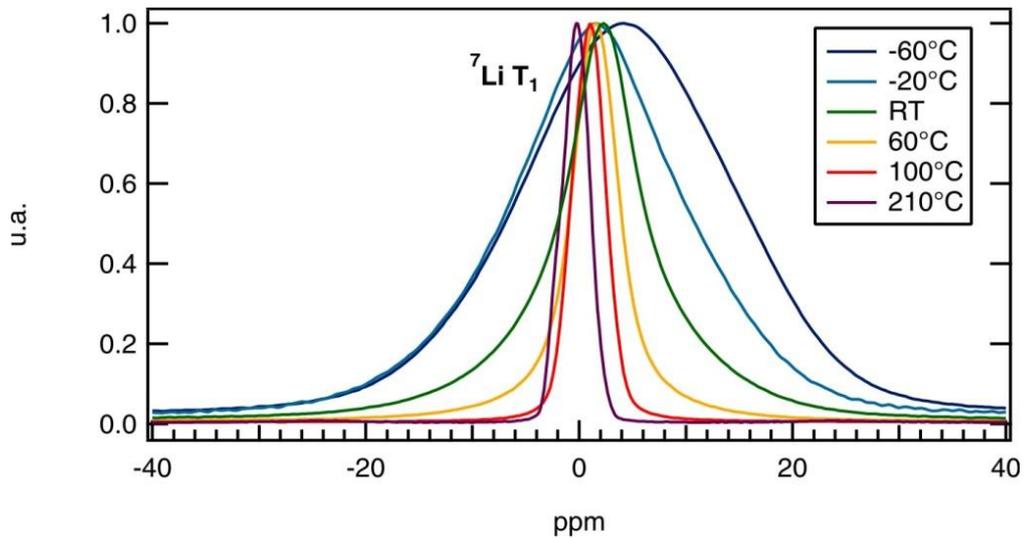


Abbildung 34:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li } T_1$  Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Mit steigender Temperatur kann eine Verschmälerung der Linienbreite (siehe Abb.35), sowie eine Verschiebung der Zentrallinie zu geringeren ppm-Werten beobachtet werden.

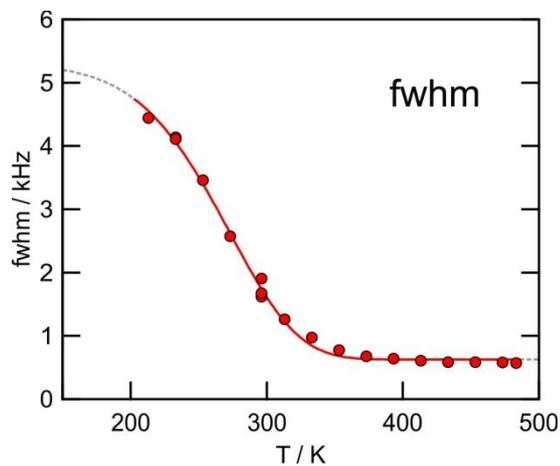


Abbildung 35: Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreiten (fwhm) der Linien im  $^7\text{Li } T_1$ -Spektrum. Bei höheren Temperaturen ist eine diffusionsbedingte Linienverschmälerung zu sehen.

Bei  $-60^\circ\text{C}$  ist das Signal im Spektrum bei  $4,10$  ppm mit einer Halbwertsbreite von  $4443,36$  Hz zu finden. Bei Erhöhung der Temperatur auf  $210^\circ\text{C}$  verschiebt sich die Zentrallinie zu  $-0,21$  ppm und verschmälert sich auf eine Halbwertsbreite von  $573,73$  Hz.

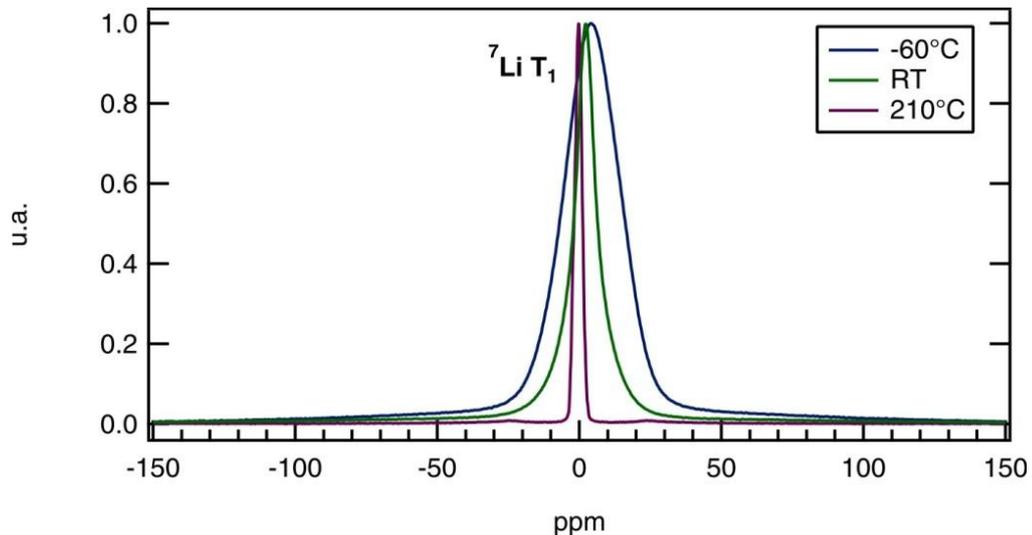


Abbildung 36:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li } T_1$  Spektren bei  $-60^\circ\text{C}$ , RT und  $210^\circ\text{C}$ .

Tiefe Temperaturen zeigen eine breite Linie, die auf das „starre Gitter“ des Kristalls und die dipolaren Wechselwirkungen der Ionen in ihm zurückzuführen sind. Bei hohen Temperaturen wird die Diffusion der Ionen durch das Kristallgitter erleichtert, da sie mehr Energie haben um einen Platzwechsel vorzunehmen. Die Transportprozesse erfolgen demnach schneller. Durch die Bewegung der Ionen wird die Dipol-Dipol-Wechselwirkung etwas ausgemittelt, wodurch das „starre Gitter“ Verhalten abnimmt. In den Spektren ist dieser Prozess durch schmalere Linien zu beobachten.

Ab einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  sind neben der Zentrallinie beidseits Satelliten zu sehen. Die Satelliten gewinnen mit steigender Temperatur an Intensität, während sich die Zentrallinie immer mehr verschmälert. Zuerst sind nur die äußeren Satelliten, welche sich mit Erhöhen der Temperatur in ein Duplett aufspalten ( $170\text{ ppm}$  und  $200\text{ ppm}$ ). Erst bei höheren Temperaturen (ab  $180^\circ\text{C}$ ) kommen die Inneren Satelliten bei  $23,3\text{ ppm}$  zum Vorschein. Die Inneren Satelliten sind in ihrer Intensität größer als die Äußeren.  $^7\text{Li}$  ist ein Kern mit einem Kernspin  $I > \frac{1}{2}$  und besitzt daher ein Quadrupolmoment. Dieses Moment wechselwirkt mit der elektronischen Umgebung des Kerns und kann dadurch zu Satelliten führen. Bei niedrigeren Temperaturen sind die Satelliten aufgrund der breiten Halbwertsbreite des Signals noch nicht sichtbar. Eher unwahrscheinlich ist, dass es sich um eine Koaleszenz handelt. Das würde bedeuten, dass sich mehrere, z.B. zwei, Peaks unter dem eigentlichen Signal „verstecken“, welche bei niedriger Temperatur nicht aufgelöst werden können. Bei höheren Temperaturen würde dann durch die Linienverschmälern

eine neue gemittelte Linie entstehen. Demnach würden also zwei unterschiedliche Transportprozesse im Material stattfinden. Dies ist allerdings unwahrscheinlich da die Linienbreite des Signals bei tiefen Temperaturen zu schmal ist, dass sich zwei Signale darunter verbergen würden. Außerdem wäre die chemische Verschiebung der Peaks zu gering. Des Weiteren sind auch die Intensität und die Lage der Satelliten hierfür zu symmetrisch.

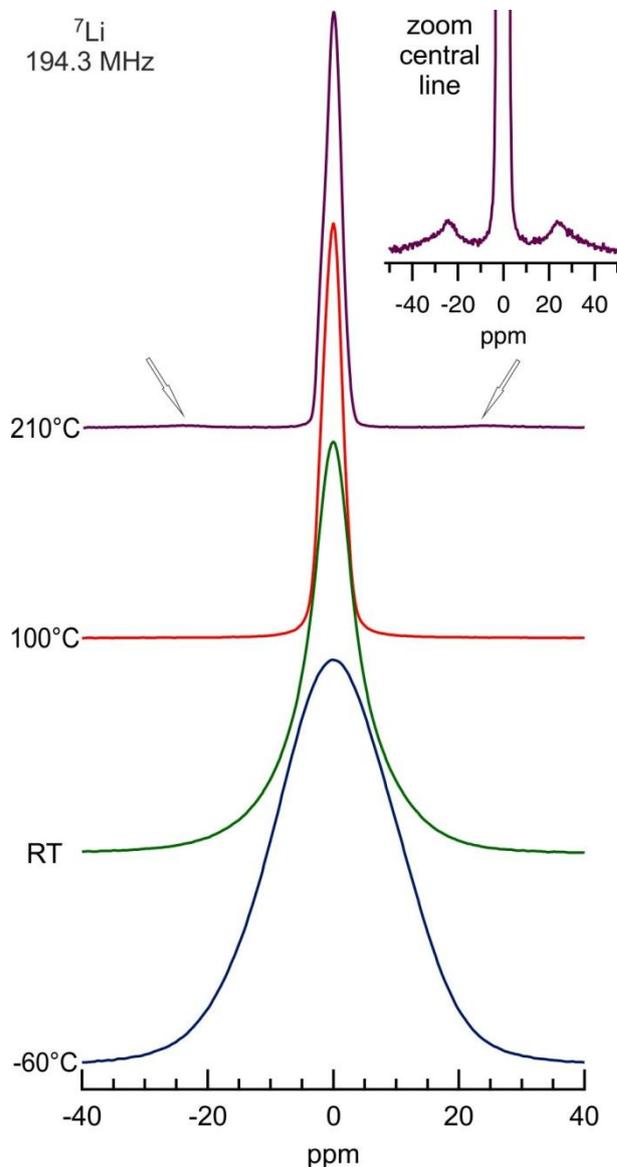


Abbildung 37:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li}$   $T_1$  Spektren bei  $-60^\circ\text{C}$ , RT,  $100^\circ\text{C}$  und  $210^\circ\text{C}$ , sowie der „hinein-gezoomte“ Bereich der Zentrallinie mit Satelliten bei  $210^\circ\text{C}$ .

Das Auftauchen der Quadrupol-Satelliten im  $T_1$ -Spektrum deutet auf eine kristalline Probe hin, bei amorphen Materialien wären diese nicht vorhanden. Ob es sich um ein ausgemitteltes *powder pattern* handelt und somit beide Satelliten zur Zentrallinie gehören und wirklich nur den Quadrupol-Wechselwirkungen zuzuschreiben sind, kann aus diesen Spektren noch nicht eindeutig geklärt werden. Hierfür müssen SAE-Spektren aufgenommen und deren Spektren untersucht werden. Wenn die Zentrallinie dann immer mehr an Intensität verliert (im Idealfall werden die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen ausgemittelt, wodurch die Linie verschwindet), während die Signale der Satelliten immer größer werden, dann können die Satelliten Signale eindeutig den Quadrupol-Wechselwirkungen und nicht der Wechselwirkung mit einer zweiten Li-position zugeschrieben werden.

Die longitudinale Relaxationszeit  $T_1$  ist die Energie, die das Spinsystem vom Radiofrequenzpuls aufgenommen hat und nun an die Umgebung (Gitter) abgibt. In dieser Zeit wird die Magnetisierung wieder in  $z$ -Richtung des Koordinatensystems aufgebaut.

Um die  $T_1$ -Zeit graphisch in einer Magnetisierungskurve darzustellen, kann die Evolutionszeit gegen die Magnetisierung aufgetragen werden. Nach einfach-exponentiellem Fitten und Normieren der Daten folgt ein Graph wie in Abb. 38. Der  $T_1$ -Wert ist die Zeit in der ca. 63% der Ausgangsmagnetisierung wieder aufgebaut sind.

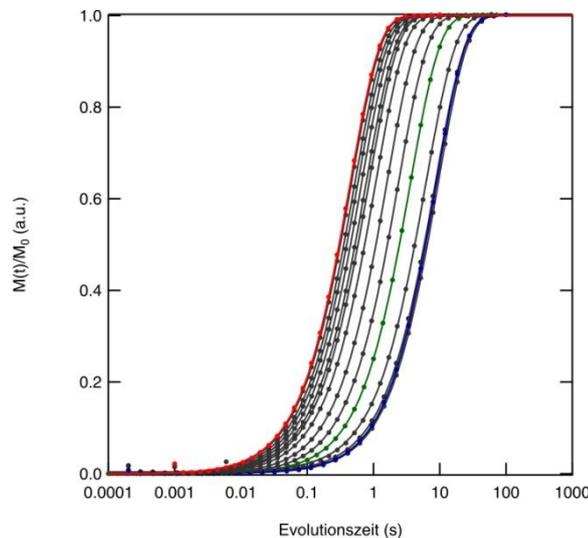


Abbildung 38:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li}$   $T_1$  Magnetisierungskurve bei verschiedenen Temperaturen (rot: 210°C, grün: RT, blau: -60).

Voraussetzung für die  $T_1$ -Zeit Messung ist, dass eine Sättigung der Magnetisierung erreicht wurde. Das heißt, die Evolutionszeit (Präparationszeit) ist von großer Bedeutung. Die zwei 90°-Pulse dürfen nicht zu schnell nacheinander erfolgen, da das Spinsystem Zeit braucht um sich zu entwickeln. Ist die Zeit zwischen den Pulsen zu kurz, relaxieren nicht alle Spins gleichzeitig, wodurch nicht die ganze Magnetisierung repräsentiert werden kann. Die entstandene Quermagnetisierung vom ersten Puls muss also in der Evolutionsphase Null sein, um nach dem zweiten Puls die Längsmagnetisierung vollständig darstellen zu können. Die Wartezeit zwischen den einzelnen Pulsen sollte ca. der fünf-fachen  $T_1$ -Zeit entsprechen um sicher zu gehen, dass keine Restmagnetisierung vorhanden ist. Bei höherer Temperatur wird die Experimentdauer (Erreichen der Sättigung) immer kürzer. Die Relaxationszeit  $T_1$ -Zeit ist also temperaturabhängig und beträgt bei Raumtemperatur 3,5 Sekunden, bei -60°C 8,8 Sekunden und im Vergleich dazu bei 210°C 0,4 Sekunden.

Die  $^7\text{Li}$  Spin-Spin ( $T_2$ ) Relaxations-Messungen wurden bei den Temperaturen 23°C sowie bei 60°C bis 210°C durchgeführt. Die Spektren ähneln jenen der  $T_1$ -Messung, es ist ebenfalls nur eine Lithium-Position zu sehen, und deren Signale weisen vergleichbare

Linienbreiten und ähnliche ppm-Werte auf. Die Linie des  $T_2$ -Spektrums bei Raumtemperatur hat sein Zentrum bei 0,8 ppm und besitzt eine Halbwertsbreite von 1632,79 Hz. Auch bei 210°C ist eine starke Ähnlichkeit zu sehen, die Zentrallinie ist bei dieser Temperatur zu -0,33 ppm verschoben und hat sich auf 416,56 Hz verschmälert.

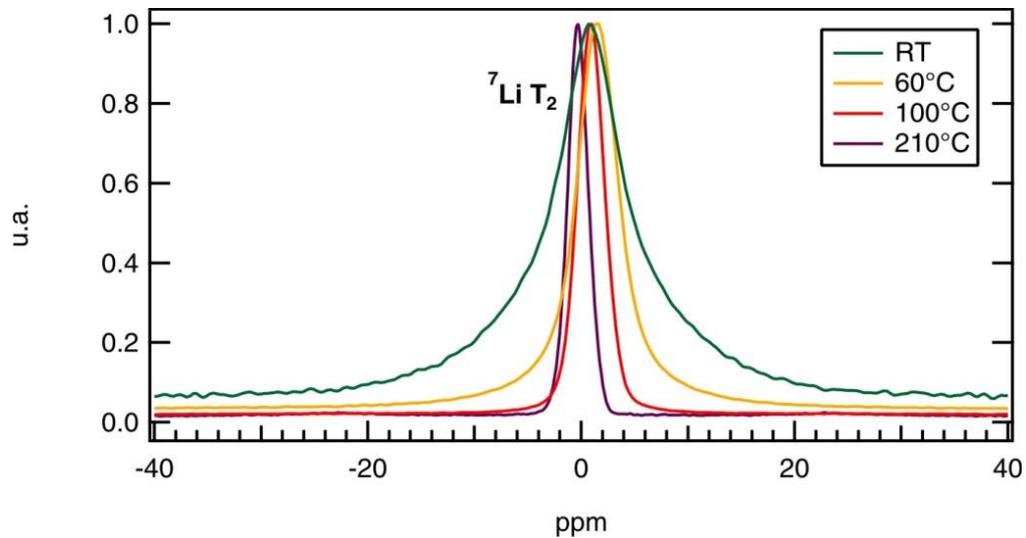


Abbildung 39:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  ${}^7\text{Li } T_2$  Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Die  $T_2$ -Zeit, beschreibt die Zeit in der die Phasenkohärenz, welche durch den Radiofrequenzpuls verursacht worden ist, aufgehoben wird. In dieser Zeit erfolgt also die Relaxation in  $x'y'$ -Ebene.

Auch die Spin-Spin Relaxationszeit  $T_2$  kann graphisch in einer Magnetisierungskurve dargestellt werden indem die (Evolutions-)Zeit gegen die Magnetisierung aufgetragen wird. Hier war allerdings ein zweifach-exponentieller Fit notwendig. Nach Normieren der Daten folgt ein Graph wie in Abb. 40.

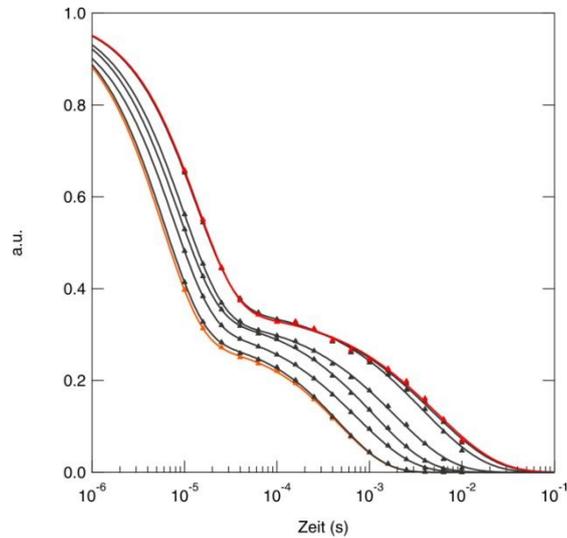


Abbildung 40:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li}$   $T_2$  Magnetisierungskurve bei verschiedenen Temperaturen (rot:  $210^\circ\text{C}$ , orange:  $60^\circ\text{C}$ ).

Die  $T_2$ -Zeiten sind viel kürzer als die  $T_1$ -Zeiten, was für Festkörper typisch ist. Ungewöhnlich ist allerdings, dass hier eine zweifach-exponentielle Funktion vorliegt, da bei  $T_1$  eine einfach-exponentielle Funktion ausreichte. Prinzipiell könnten zwei  $T_2$  Werte auf zwei unterschiedliche Prozesse im Material hindeuten. Da sich der steile Anstieg bei sehr kurzen Evolutionszeiten (noch) nicht zuordnen lässt, wird hier nur auf die „größeren“  $T_2$ -Zeiten eingegangen. Das Material zeigt eine  $T_2$ -Relaxationszeit von  $0,47\text{ ms}$  bei  $60^\circ\text{C}$  und  $5,2\text{ ms}$  bei  $210^\circ\text{C}$ .

### $^7\text{Li}$ Spin-Gitter Relaxation im rotierenden Koordinatensystem

Die  $T_{1\rho}$ -Relaxationsmessungen wurden, wie die  $T_1$ -Relaxationsmessungen, bei den Temperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  bis  $+210^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Der Vorteil der  $T_{1\rho}$ -Messung ist, dass hier sehr langsame Bewegungsprozesse detektiert werden können. Aus den Spektren der  $^7\text{Li}$   $T_{1\rho}$ -Messung lassen sich zu den bisherigen Ergebnissen keine neuen Erkenntnisse schließen.

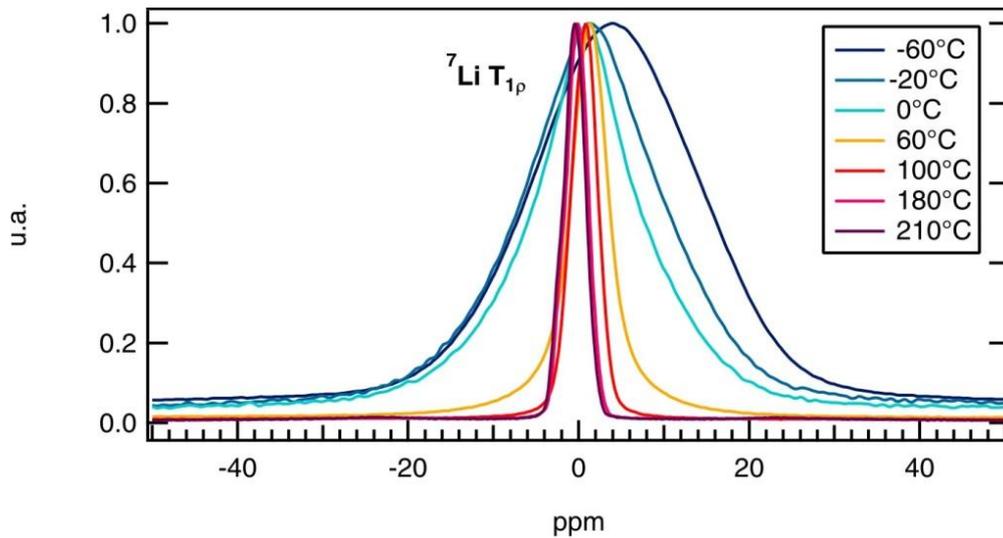


Abbildung 41:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li } T_{1\rho}$  Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Die  $T_{1\rho}$ -Relaxationswerte sind deutlich niedriger als die  $T_1$ -Werte. Bei  $-60^\circ\text{C}$  relaxiert das Spinsystem nach 94 ms, bei RT nach 2,4 ms und bei  $210^\circ$  nach 3,3 ms.

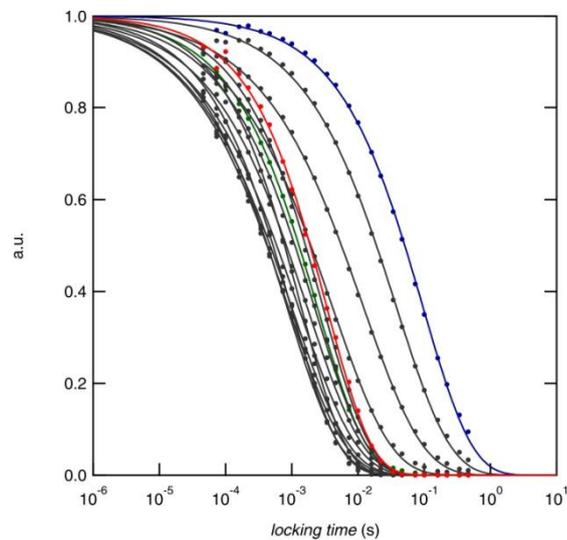


Abbildung 42:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li } T_{1\rho}$  Magnetisierungskurve bei verschiedenen Temperaturen (rot:  $210^\circ\text{C}$ , grün: RT, blau:  $-60^\circ\text{C}$ ).

### $^6\text{Li}$ Spin-Gitter Relaxation

Die  $^6\text{Li } T_1$ -Relaxationsmessungen wurden bei den Temperaturen von  $-40^\circ\text{C}$  bis  $+180^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Spektren zeigen, wie die Spektren der  $^7\text{Li}-T_1$  Spektren, eine Linie bzw. einen Li-Platz.

Der  ${}^6\text{Li}$  Kern ( $I = 1/2$ ) hat den Vorteil gegenüber dem  ${}^7\text{Li}$  Kern ( $I > 1/2$ ), dass dieser eine kleinere magnetogyrische Konstante, sowie eine geringere  ${}^6\text{Li}$  Population hat, was zu einem kleineren Quadrupolmoment führt. Es kommt daher zwar zu einem schlechteren Signal-Rausch Verhältnis, aber es führt auch zu schmälere Halbweitsbreiten der Linien. Ein Vergleich der Linienbreiten bei  $60^\circ\text{C}$  ist in siehe Abb.44 zu sehen. Das Material zeigt ungewöhnlich breite Linien bei der Untersuchung des  ${}^6\text{Li}$  Kerns.

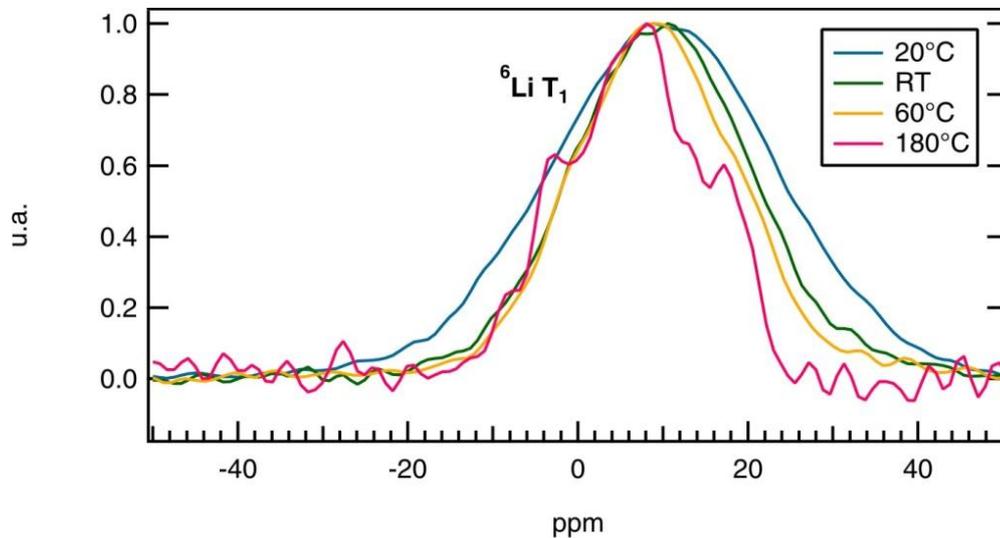


Abbildung 43:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  ${}^6\text{Li}$   $T_1$  Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

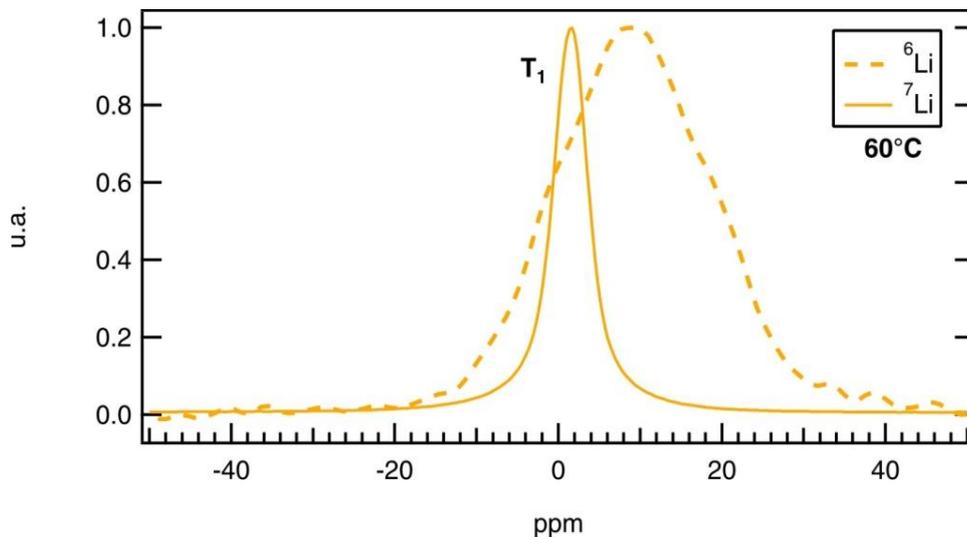


Abbildung 44:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$   $T_1$  Spektren bei  $60^\circ\text{C}$ .

Aus der Magnetisierungskurve des  ${}^6\text{Li}$  Kerns ist eine deutliche Temperaturabhängigkeit der  $T_1$  Relaxationszeit zu sehen. Bei  $-40^\circ\text{C}$  relaxiert das Spinsystem nach 384,32 s, bei  $-20^\circ\text{C}$  nach 143,8 s und bei  $0^\circ\text{C}$  nach 34,1 s. Höhere Temperaturen zeigen nicht mehr einen so großen Unterschied, z.B. die  $T_1$ -Relaxationszeit von  ${}^6\text{Li}$  beträgt bei  $60^\circ\text{C}$  2,5 s und bei  $180^\circ\text{C}$  1 s.

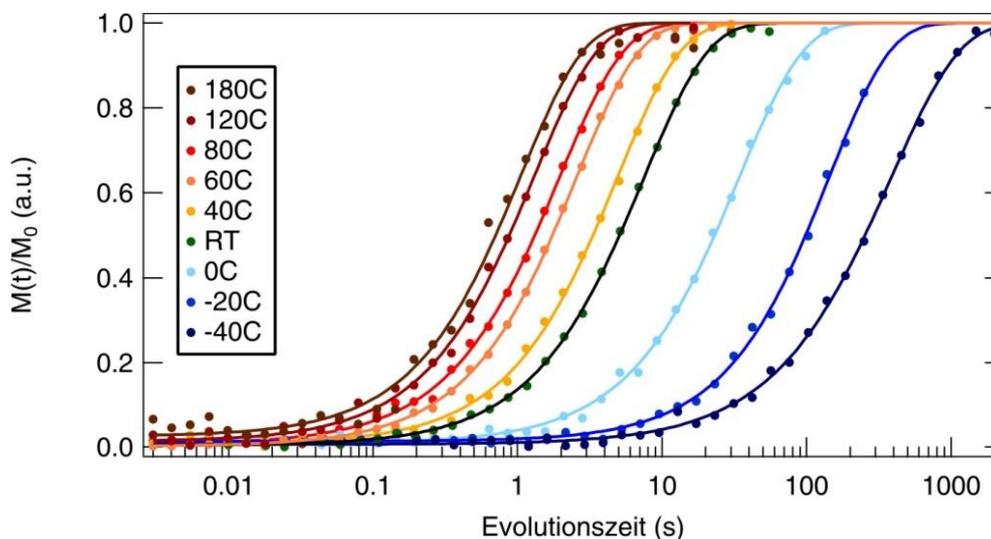


Abbildung 45:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  ${}^6\text{Li}$   $T_1$  Magnetisierungskurve bei verschiedenen Temperaturen.

Die Struktur von ramsdellit- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  bietet mit ihrer Kristallstruktur viele mögliche Plätze für Lithium. Lithium könnte sich auf Oktaeder oder/und auf Tetraederplätzen aufhalten. Ein Lithium-Ion könnte zwischen diesen Plätzen „hin“ und „her“ hüpfen, sowie auch durch den Kanal wandern. Es wären dadurch verschiedene Transportwege von Lithium durch das Material  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  möglich.

Bei den  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_{1\rho}$  Relaxationsmessungen kann in den Spektren aller untersuchten Temperaturen nur ein Signal detektiert werden. Das Material zeigt auch bei tiefen Temperaturen von  $-60^\circ\text{C}$  Bewegungen der Li-Ionen. Bei höheren Temperaturen tauchen im Spin-Gitter-Relaxations-Spektren Satelliten auf.

Weiters wurde ein MAS-Experiment durchgeführt, um die Linienbreite zu verschmälern. Da bei tiefen Temperaturen eine sehr schnelle Diffusion und damit das Zusammenfallen der Linien ausgeschlossen werden konnte, wurde das Experiment bei RT,  $0^\circ\text{C}$  und  $-30^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es wurde untersucht, ob man mit dieser Technik zwei Signale sehen könnte, die möglicherweise mit anderen Methoden nicht auflösbar wären und dadurch zu einem Peak „verschmelzen“. Von den Versuchen erhoffte man sich weitere Information über die

Lithium-Position(en) im Material zu finden und somit u.a. den Grund für die Satelliten im  $T_1$ -Spektrum näher zu verstehen.

### Bestimmung der Li-Position und des Li-Austauschprozesses in $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

#### **$^6\text{Li}$ MAS NMR**

Um die Lithium Position in ramsdellit- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  genauer zu studieren wurde ein hochauflösendes  $^6\text{Li}$  MAS-NMR Experiment durchgeführt. Für die Untersuchung wurde hier der  $^6\text{Li}$  Kern dem  $^7\text{Li}$  Kern vorgezogen, da dieser ein kleineres Quadrupolmoment besitzt, was schmalere Linienbreiten im Spektrum zur Folge hat. Dadurch ist die Chance größer, dass keine Peaks zusammenfallen, wodurch die Signale besser aufgelöst und im Idealfall den Lithium-Positionen im Kristallgitter zugeordnet werden können. Um einen direkten Austauschprozess von Li-Kernen zwischen den Gitterpositionen im Kristall nachzuweisen, müsste ein 2D-Austausch NMR Experiment durchgeführt werden.

Die  $^6\text{Li}$  MAS-NMR Messungen wurden bei den Temperaturen  $+30^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$  und  $-30^\circ\text{C}$  an einem Avance III 500 Spektrometer mit einer Resonanzfrequenz von 74 MHz durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug 30kHz.

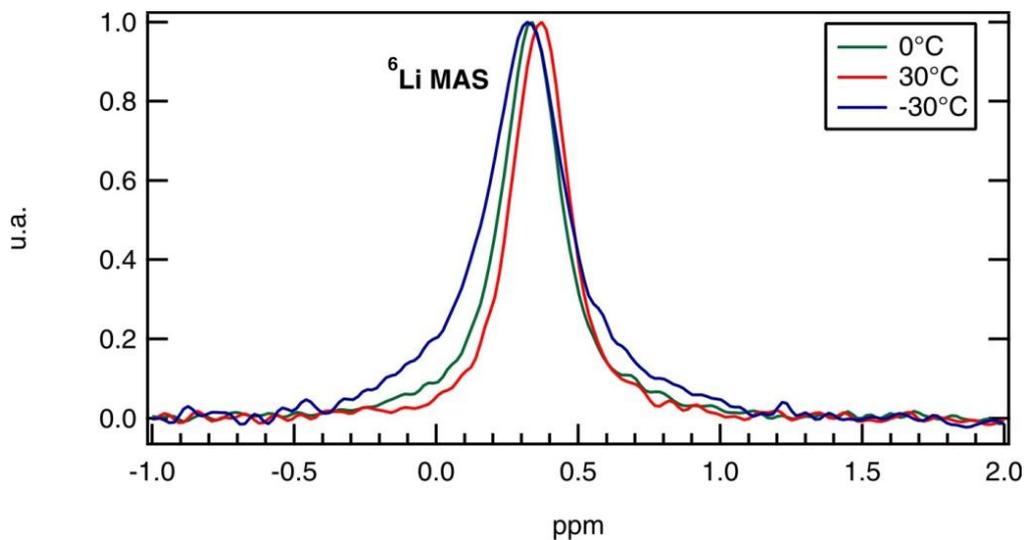


Abbildung 46:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^6\text{Li}$  MAS-Spektren bei den Temperaturen  $-30^\circ\text{C}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ .

Die Spektren zeigen hier bei allen gemessenen Temperaturen nur ein Signal. Bei einer Temperatur von  $+30^\circ\text{C}$  liegt die Zentrallinie bei 0,37 ppm, wobei diese eine

Halbwertsbreite von 16,7 Hz und eine Basislinienbreite von ca. 62 Hz aufweist. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  verschiebt sich das Signal zu 0,32 ppm. Die Linie besitzt dann eine Halbwertsbreite von 23 Hz und eine Basislinienbreite von ca. 100 Hz. Bei niedrigerer Temperatur verschiebt sich das Signal also zu kleineren ppm Werten und wird breiter. Orera et al. [17] führte 2009 Untersuchungen an demselben Material durch. Es wurde ein anderes NMR-Spektrometer mit einer Resonanzfrequenz von 58,88 MHz für  $^6\text{Li}$  verwendet, sowie eine kleinere Rotationsgeschwindigkeit von 10 kHz gewählt. Dennoch lassen sich die Ergebnisse gut miteinander vergleichen. Die Messung von Orera et al. [17] erfolgte ohne Temperaturänderung, d.h. Rotation bei Raumtemperatur. Im Spektrum ist ebenfalls nur ein Peak bei 0,49 ppm zu sehen. Dieser hat eine Halbwertsbreite von 25 Hz und eine Basislinienbreite von 200 Hz. Diese Werte lassen sich am besten mit den Ergebnissen der MAS-Messung bei  $+30^{\circ}\text{C}$  vergleichen. Die gemessenen Werte sind etwas niedriger als die Literaturwerte, aber sie liegen im ähnlichen Bereich. Die Abweichungen könnten auf die unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten zurückgeführt werden.

Da im Spektrum (Abb.46) nur ein Signal zu sehen ist, wird hier die Annahme bestätigt, dass es sich um nur eine Lithium-Position bzw. um einen Lithium-Ionentransport-Prozess handelt. Im Grundlagen Teil wurde die Struktur des ramsdellite- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Kristalls bereits näher erläutert. Es wurde auch kurz auf die zwei möglichen Modelle für die Li-Positionen eingegangen. Aus den MAS Ergebnissen kann interpretiert werden, dass es im Kristallgitter nur eine kristallographische Position für Li-Ionen gibt. Weshalb auch nur ein Li-Sprungprozess zu sehen ist. Da die Struktur aus Oktaeder- und Tetraederplätzen besteht, können die Li-Ionen einen dieser zwei Plätze einnehmen, sie können sich also entweder in der Mitte der Oktaeder oder in den Tetraedern, welche die Kanalstruktur bilden, aufhalten. Letztere entspricht dem **Modell 2**, hier könnten Sprungprozesse innerhalb eines Tetraeders oder sogar entlang einer Richtung der Kanalstruktur erfolgen. Es wird angenommen, dass die Li-Bewegung im Kanal schneller als im Framework wäre. Eine Besetzung beider Plätze ist sehr unwahrscheinlich, da hierfür zwei Signale im Spektrum erwartet werden würden. Ein Zusammenfallen der Signale kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da sich die einzelnen Li-Ionen aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Verschiebung voneinander unterscheiden müssten. Eine Möglichkeit, dass Oktaeder- und Tetraederplätze besetzt sind (**Modell 1**), wäre, wenn nur die Li-Ionen in einer der beiden Positionen (eher im Kanal) mobil sind und am Platzwechsel teilnehmen bzw. mit anderen Li-Ionen

wechselwirken. Mit den erhaltenen Ergebnissen kann diese komplexe Frage der Li-Position im ramsdellite-Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Kristall nicht geklärt werden.

Daher wurden weitere Messungen mit der Spin-Alignment Echo Methode durchgeführt. Hierbei wechselwirkt das Quadrupolmoment des Li-Kerns mit den elektrischen Feldgradienten der Umgebung. Bei der SAE-Methode wird also der Austausch über die wechselnde Umgebung des wandernden Teilchens beobachtet. Es können damit sehr langsame Diffusionsprozesse nachgewiesen werden.

### **<sup>7</sup>Li SAE-NMR**

Bei dieser Art von Experiment spielen die Präparationszeit  $t_p$  (Echogenerierung) und die Mischzeit  $t_m$  (Magnetisierungstransfer) eine wichtige Rolle für die Pulssequenz. Für die SAE-Messung von -80°C bis 80°C wurde ein  $t_p$  von 30  $\mu$ s und ein variables  $t_m$  verwendet.

Die Spektren zeigen, dass die Quadrupol-Satelliten an Intensität zunehmen und die Zentrallinie abnimmt.

In Abb.47 ist die Echo-Zerfallskurve als Funktion der Mischzeit  $t_m$  gezeigt. Aus den <sup>7</sup>Li-SAE Kurven kann folgendes abgelesen werden. Es sind bei allen gemessenen Temperaturen zwei Zerfallsprozesse zu sehen. Bei hohen und bei tiefen Temperaturen kommt ein dritter hinzu. Die Auswertung der Spin-Alignment Zerfallskurven gestaltete sich etwas komplizierter. Die Kurven bei -40°C und -80°C wurden drei-fach gefittet, was bedeutet es gibt drei Tau-Werte und somit drei Echo-Zerfallsprozesse. Bei RT, 0°C und 40°C reichte ein zwei-fach Fit. Ebenfalls ein drei-fach Fit war bei 80°C nötig. Insgesamt gibt es somit vier verschiedene Prozesse, da der dritte Tau-Wert von 80°C nicht zum selben Prozess wie bei tiefen Temperaturen gehören kann. Im Folgenden wird nur auf die zwei Prozesse eingegangen die in allen Kurven vorhanden sind.

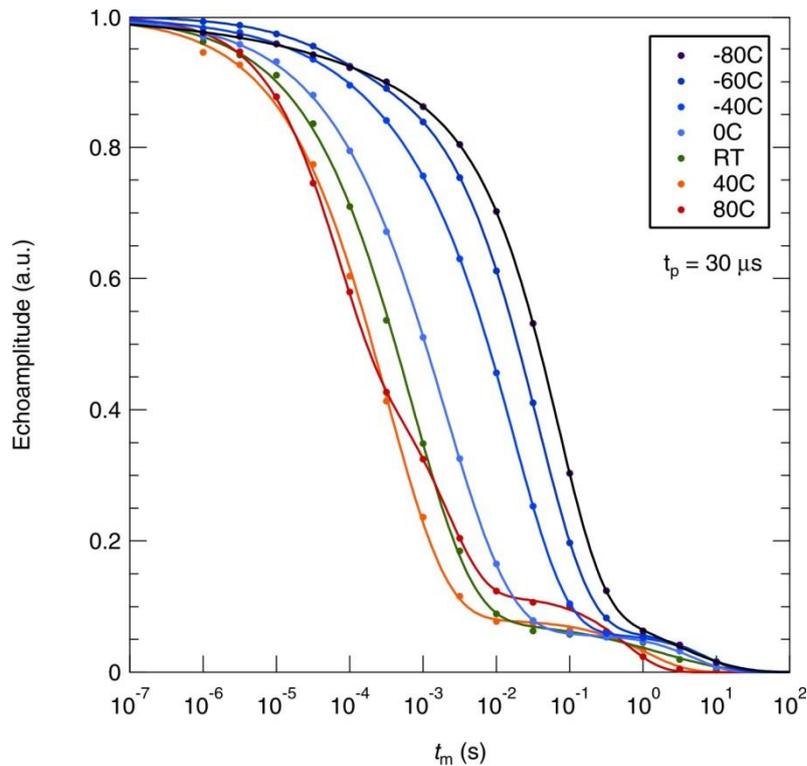


Abbildung 47:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^7\text{Li}$  Spin-Alignment Echo (SAE) Amplituden als Funktion der Mischzeit bei verschiedenen Temperaturen.

Der erste Zerfall erfolgt nach kurzer Mischzeit, und ist auf einen langsameren Transportprozess zurückzuführen. Dieser wird als „eigentlicher“ Spin-Alignment Zerfall bestimmt. Der zweite Zerfallsprozess hingegen ist ca. im Sekundenbereich und deutet auf einen schnellen Transportprozess hin. Die Echointensität ist hier bereits sehr abgeklungen, was von einem verstärkten Einfluss von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen stammen könnte. Möglicherweise sind hier Relaxationseffekte ( $T_1$ -Zeit) zu sehen.

Bei höheren Temperaturen verschiebt sich die SAE- Zerfallskurve des „langsameren“ Prozesses nach links und die des „schnellen“ Prozesses wird höher.

## $^6\text{Li}$ SAE-NMR

Die Daten der  $^6\text{Li}$  SAE-Messungen können bei allen Temperaturen in zwei Prozesse separiert werden, da es sich bei den Zerfallskurven um zwei-fach exponentielle Funktionen handelt. Die SAE-Messung wurde bei den Temperaturen von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $180^\circ\text{C}$  gemessen. Dafür wurde ein  $t_p$  von  $150\ \mu\text{s}$  und ein variables  $t_m$  verwendet.

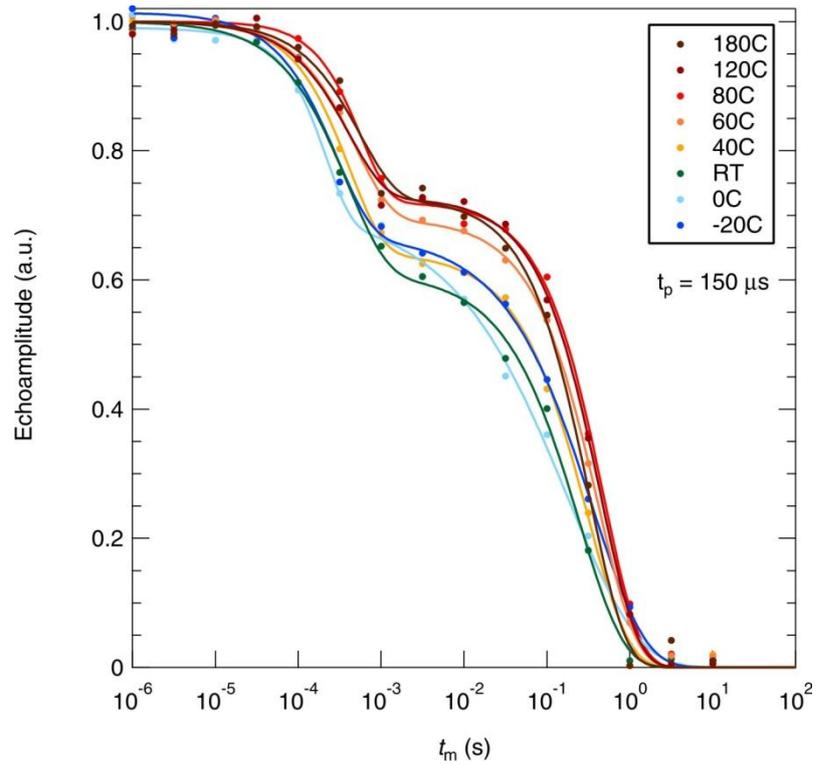


Abbildung 48:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  -  $^6\text{Li}$  Spin-Alignment Echo (SAE) Amplituden als Funktion der Mischzeit bei verschiedenen Temperaturen.

Der erste Zerfall erfolgt ebenfalls nach einer Mischzeit von ca.  $10^{-4}$  s. Dieser Spin-Alignment Zerfall stammt von einem langsameren Transportprozess. Das heißt der Echozerfall erfolgt nach der Wahrnehmung von elektrischen Feldgradienten (EFG) der Umgebung. Der zweite Echozerfall ist ca. im Sekundenbereich, was auf einen schnelleren Prozess hindeutet. Die Echointensitäten des zweiten Zerfalls sind hier aber stärker als jene der  $^7\text{Li}$  SAE-Kurven.

### Auswertung der Arrhenius-Plots

Der Arrhenius-Plot ist eine graphische Darstellung, bei der die logarithmischen Sprungraten ( $1/T_{1,\rho,2}$ ) gegen die inverse Temperatur aufgetragen werden, wodurch die Temperaturabhängigkeit bestimmt werden kann. Aus einer Gerade mit der Geradengleichung  $y = kx + d$ , kann dann aus der Steigung  $k$  die Aktivierungsenergie  $E_A$  berechnet werden, da  $k = -\frac{E_A}{k_B}$ .

Die Kurven der Sprungraten haben eine Hoch- und eine Tieftemperaturflanke, sowie ein Maximum. Die Hochtemperaturflanke ist aufgrund der inversen Temperatur auf der linken Seite zu finden. Aus beiden Flanken kann die  $E_A$  abgeschätzt werden. Hoch- und Niedertemperaturflanke müssen nicht unbedingt identisch sein. Allgemein gilt, dass die Aktivierungsenergie aus der Hochtemperaturflanke ( $+E_A$ ) genauer ist, da diese nicht durch nicht-diffusive Wechselwirkungen verfälscht werden kann. Die Hochtemperaturflanke liegt bei  $1/T_I$  meistens bei so hohen Temperaturen, dass diese nicht gemessen werden können (z.B. technische Gründe – Probenkopf, Material nicht stabil genug...). Daher wird die Aktivierungsenergie bei der Rate  $1/T_I$  aus der Niedertemperaturflanke abgeschätzt.

Jede NMR-Methode kann einen speziellen Sprungprozess "sehen" und ergibt somit andere Datenpunkte im Plot. Aus dem Maximum in  $T_{I\rho}$  können die Sprungfrequenz und die Korrelationszeit abgeschätzt werden. Je nach Transportprozess können die Flanken der Messungen im Hochtemperaturbereich zusammenfallen, z.B. fallen bei einem idealen 3D-Ionenleiter die Hochtemperaturflanken der  $T_I$ ,  $T_{I\rho}$ , und  $T_2$  Messungen zusammen.

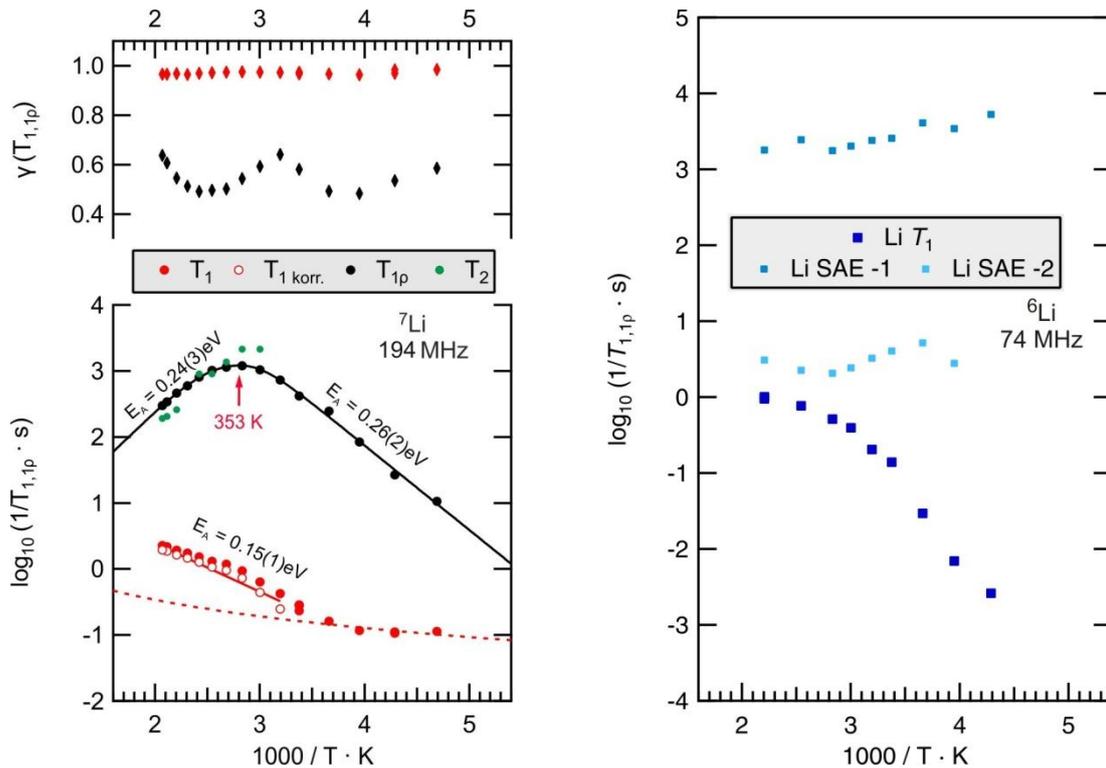


Abbildung 49:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Arrhenius Plot:  ${}^7\text{Li}$  Sprungraten  $1/T$  und Streckfaktoren  $\gamma$  (links) und  ${}^6\text{Li}$  Sprungraten  $1/T$  (rechts).

Die Abb.49 (links) zeigt den Arrhenius-Plot der Sprungraten der  ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsmessungen von  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Hier ist ein schönes Maximum in  $T_{1p}$  bei ca.  $80^\circ\text{C}$  (353 K) zu sehen. Im Peakmaximum gilt  $\omega_1\tau_c \approx 0,5$ , wobei  $\omega$  die Sprungfrequenz und  $\tau_c$  die Korrelationszeit ist. Da  $\frac{\omega_1}{2\pi} = \nu_{lock}$  ist, kann mit einer *locking Frequenz* von 12,5 kHz eine Sprungfrequenz von  $\omega_1 = 39,29$  kHz berechnet werden. Für die Korrelationszeit  $\tau_c$  ergibt sich somit ein Wert von  $1,27 \cdot 10^{-5}$  s. Die Aktivierungsenergie, die aus der  $1/T_{1p}$  Niedertemperaturflanke berechnet werden kann, ist 0,26 eV und die der Hochtemperaturflanke 0,24 eV. Die Aktivierungsenergie kann auch aus der Sprungrate  $1/T_I$  abgeschätzt werden. Um die Aktivierungsenergie der rein diffusionsinduzierten (diff) Relaxation zu bestimmen, müssen die nicht-diffusiven (nd) Effekte von der Gesamtdiffusivität abgezogen werden, gemäß  $\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{1,diff}} + \frac{1}{T_{1,nd}}$  [19]. Dazu wird der nicht-diffusive Untergrund mittels des empirischen Potenzgesetzes  $\frac{1}{T_{1,nd}} \propto T^\kappa$  zu höheren Temperaturen hin extrapoliert und von der Gesamtdiffusivität abgezogen. Dabei wird eine Aktivierungsenergie von 0,15 eV erhalten.

Die Hochtemperaturflanken von  $T_{1p}$  und  $T_2$  fallen zusammen.

An dieser Stelle werden nun alle gesammelten Ergebnisse betrachtet. Die statischen NMR-Relaxationsmessungen haben nur eine Li-Position gezeigt. Die Satelliten, welche bei höheren Temperaturen in den  $T_1$ -Spektren zu sehen sind, werden aufgrund der MAS- und SAE-Messungen den Quadrupol Wechselwirkungen zugeschrieben.

Die Schlussfolgerung lautet daher: Es gibt zu wenig Hinweise auf das Vorkommen von zwei kristallographischen Li-Plätzen. Aufgrund der besseren Mobilität im Kanal sowie der Verfügbarkeit der vielen freien Tetraederplätzen, wird die Position aller Lithium-Ionen hier angenommen. Zu demselben Ergebnis sind auch Orera et al. [17] gekommen.

## Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>

Der 3D-Ionenleiter Orthosilikat Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> bietet viele freie Gitterplätze für Lithium-Ionen, 56 Li<sup>+</sup> Ionen sind auf 126 Gitterplätzen verteilt [1]. Daher sind Austauschprozesse der Kationen möglich.

Um einen möglichen Li-Austausch zwischen den verschiedenen Li-Plätzen zu sehen wurde ein hochauflösendes 2D NOSEY-Experiment durchgeführt. Die Messung sollte bei den Temperaturen -30°C, 0 und +30°C durchgeführt werden. Aufgrund des zu hohen fl. Stickstoff-Verbrauches musste die Tieftemperaturmessung bei -30°C abgebrochen werden. Weiters gab es ein technisches Problem mit der Topspin Software während der Messung. Es wurden nur 32 der eigentlich 64 vorgesehenen Scans gespeichert. Dies bedeutet es fehlt Information, weshalb die Linien u.a. durch Artefakte etwas „krumm“ sind. Aus zeitlichen Gründen und aufgrund der technischen Probleme musste daher auch auf die 0°C Messung verzichtet werden.

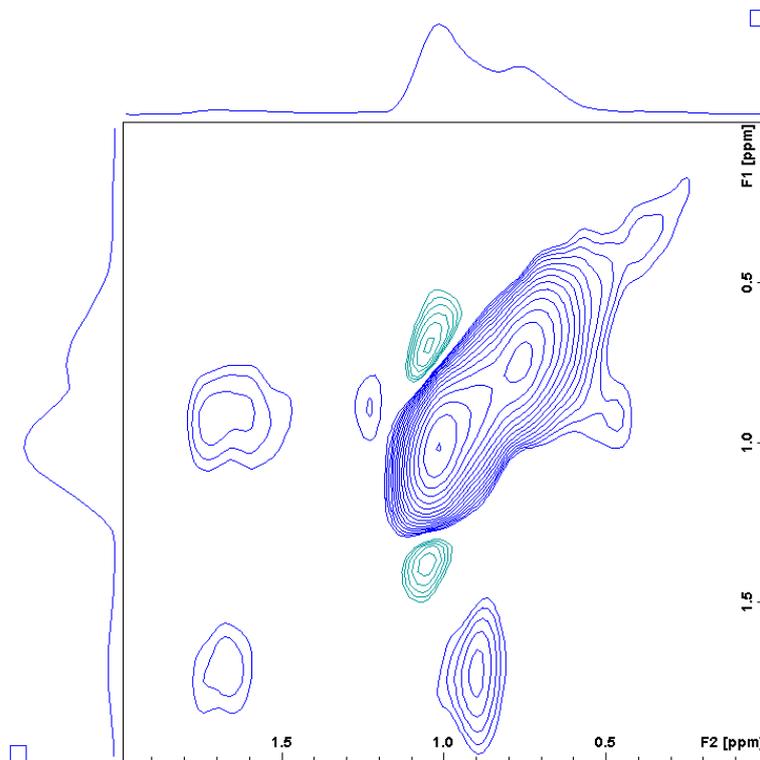


Abbildung 50: Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>: 2D NOSEY-NMR Experiment bei 30°C mit einem D1 von 300 s und einer Mischzeit von 1 s.

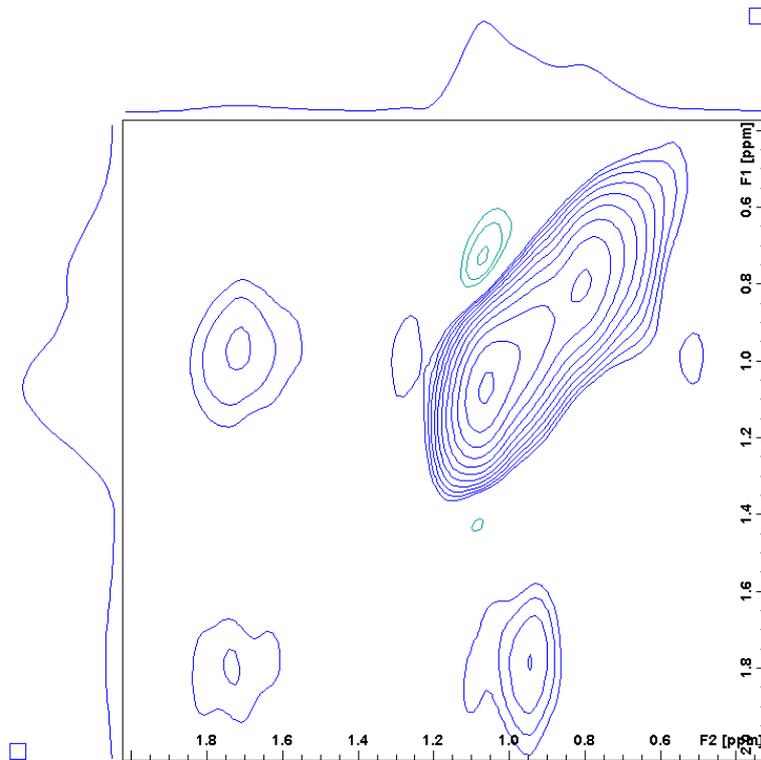


Abbildung 51:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ : 2D NOSEY-NMR Experiment bei  $30^\circ\text{C}$  mit einem  $D_1$  von 60 s und einer Mischzeit von  $25 \mu\text{s}$ .

Kreuzsignale in einem 2D-Spektren weisen auf einen Austauschprozess hin. Die Intensität dieser Signale gibt die Wahrscheinlichkeit des Prozesses an.

In den Spektren Abb.50 und Abb.51 sind die Diagonalsignale zu sehen, allerdings (noch) keine Kreuzsignale. Da die Messungen aufgrund eines technischen Problems abgebrochen wurden, ist eindeutig zu wenig Information vorhanden um die Spektren zu interpretieren.

Im 1D-Spektrum sind 5 Signale vorhanden. Diese liegen bei den Werten  $-0,77 \text{ ppm}$ ,  $0,56 \text{ ppm}$ ,  $0,70 \text{ ppm}$ ,  $0,81 \text{ ppm}$  und  $1,43 \text{ ppm}$ . Die beiden haben eine relativ geringe Linienintensität. Bei den 3 mittleren Signalen handelt es sich um eine breitere Linien mit drei Schultern. Da das Experiment nicht richtig beendet wurde, und das Spektrum dadurch „unfertig“ ist, könnten sich die Signale in Form, Intensität und chemischer Verschiebung noch verändern.

Aus der Literatur ist folgendes bekannt, was in dieser Arbeit eigentlich auch nachgewiesen werden sollte. 1995 veröffentlichten Xu und Stebbnis [1] 2D-Spektren von  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , in denen der Li-Austausch nachgewiesen werden konnte. Dieses Experiment wurde bei den

Temperaturen von 33°C und 59°C, sowie bei verschiedenen Mischzeiten durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass vier Li-Positionen im Material vorhanden sind und alle am Austauschprozess teilnehmen. Des Weiteren wurden die Aktivierungsenergien und die Sprungraten der einzelnen Sprungprozesse gezeigt.

## 2. Ergebnisse aus der Impedanz

### $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

Wie im *Theoretischen Grundlagen Teil* bereits erwähnt, ist die Impedanzspektroskopie eine Methode mit der die Untersuchung des langreichweitigen Ionentransports in einem Material über einen weiten Frequenzbereich ermöglicht wird. Im Idealfall können die Leitfähigkeitsanteile den verschiedenen Bereichen der Probe (Bulk, Oberfläche, Korngrenze, etc.) zugeordnet werden. Allerdings ist es nicht möglich diese Leitfähigkeit in ihren ionischen und elektronischen Anteil zu zerlegen, es kann nur ein Gesamtwert ermittelt werden.

Die folgenden Ergebnisse stammen von Impedanz-Messungen des  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -Materials, welches im Frequenzbereich von 0.1 Hz bis 10 MHz vermessen wurde. Dabei wurde ein Temperaturprofil von 210°C bis -100°C durchlaufen.

Das Leitfähigkeitsspektrum (Abb.52) weist hier drei Bereiche auf: bei niedrigen Frequenzen und hohen Temperaturen ist eine Elektrodenpolarisation zu sehen, es folgt das Plateau der Gleichstromleitfähigkeit und bei weiterer Frequenzerhöhung folgt der Dispersionsbereich. Jedes Plateau stellt einen Leitfähigkeitsprozess im Material dar. In dem gemessenen Frequenzbereich zeigt  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  bei hohen Temperaturen (rote Linien im Leitfähigkeitsspektrum) nur einen Transportprozess, bulk-Bewegungsprozess oder Korngrenzenleitfähigkeit, der zu Leitfähigkeit beiträgt. Bei tiefen Temperaturen (blaue Linien) ist eine weitere kleine Welle im Frequenzbereich von ca. 100 Hz zu sehen. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen zusätzlichen Bulk-Bewegungsprozess.

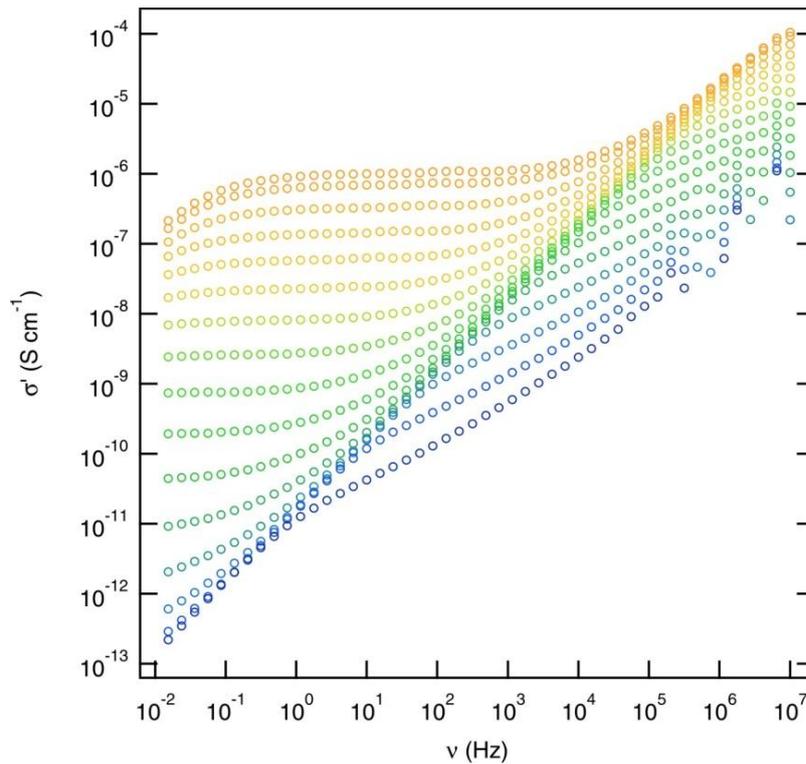


Abbildung 52:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - Leitfähigkeitsspektrum von 0.1 Hz bis 10 MHz, 210°C (rot) bis -100°C (blau).

Der Gleichstrombereich (siehe Plateau im Graphen) ist von Interesse, da in diesem Bereich die Leitfähigkeit frequenzunabhängig ist. Die Frequenz ist der reziproke Wert der Zeit und spielt daher eine große Rolle für die Charakterisierung von Transportprozessen in Festkörpern. Sie gibt an in welchem Zeitfenster die Prozesse beobachtet werden. Um nur erfolgreiche Sprünge zu beobachten, muss das Zeitfenster groß genug sein, um ein „zurückspringen des Teilchens“ zeitlich zu ermöglichen. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich der Gleichstrombereich zu höheren Frequenzen, wie oben im Leitfähigkeitsspektrum gezeigt. Mit steigender Frequenz wird also das Zeitfenster des beobachteten Sprungprozesses kürzer. Im Gleichstrombereich wird die Leitfähigkeit nur von erfolgreichen Sprüngen beeinflusst. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu.

Das Material  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  zeigt bei 60°C eine Leitfähigkeit von  $7,6 \cdot 10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ , was einem langsamem bis sehr langsamem Li-Ionenleiter entspricht. Die Leitfähigkeit steigt bei 210°C auf einen Wert von  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ Scm}^{-1}$ . Dieser Wert beschreibt einen moderaten Li-Ionenleiter.  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ist somit ein Material, das bei niedrigen Temperaturen einen (sehr) langsamen

Ionen transport aufweist und erst bei sehr hohen Temperaturen „brauchbare“ Leitfähigkeits-Werte aufweist.

Die Werte der realen und imaginären Impedanz wurden gegeneinander in einem Nyquist (bzw. Cole-Cole) Plot dargestellt.

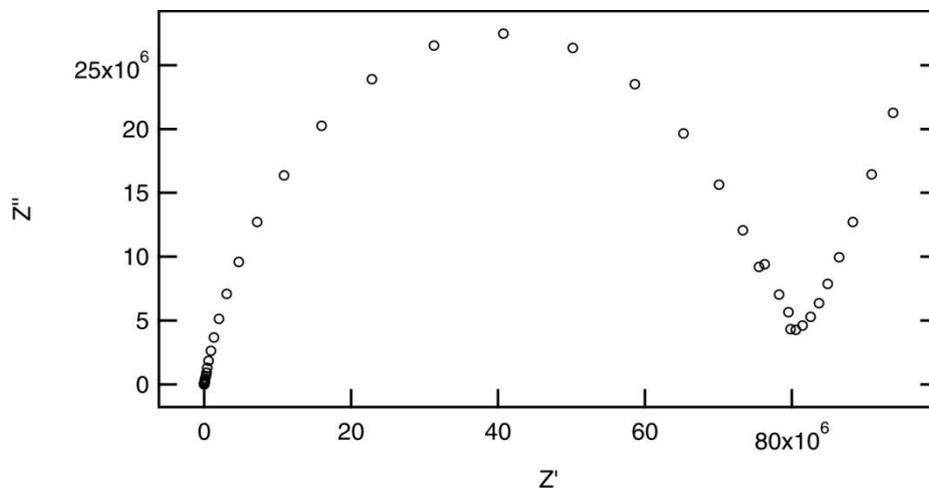


Abbildung 53:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Nyquist Plot für die Impedanz-Werte bei  $100^\circ\text{C}$ .

Allgemein gilt, jeder vorhandene Halbkreis beschreibt auch hier einen Transportprozess im Material, wie zum Beispiel Bulk, Korngrenze etc. In Abb.53 ist nur ein Halbkreis zu sehen und danach kann die Elektrodenpolarisation angenommen werden. Es handelt sich hier allerdings um keinen perfekten Halbkreis. Der Halbkreis ist etwas deformiert, er weist einen leicht verschobenen Mittelpunkt auf und zeigt keinen sauberen Schnittpunkt mit der Abszisse. Aufgrund der verzerrten Form wäre es auch möglich, dass es sich um eine Superposition von zwei (oder mehr) Halbkreisen handelt. Da aber im Leitfähigkeitsspektrum ebenfalls nur ein Prozess zu sehen ist, sind zwei „verschmolzene“ Prozesse eher unwahrscheinlich.

Das Permittivitätsspektrum bildet den Abschluss der dargestellten Ergebnisse. Bei niedrigen Frequenzen ist eine breite Varianz der Werte bei unterschiedlichen Temperaturen zu sehen. Es handelt sich hierbei um die Elektrodenpolarisation. Es kann auch hier nur ein „schönes“ Plateau, also ein Transportprozess, erkannt werden. Bei tiefen Temperaturen ist ebenfalls eine kleine, zusätzliche Welle zu erkennen.

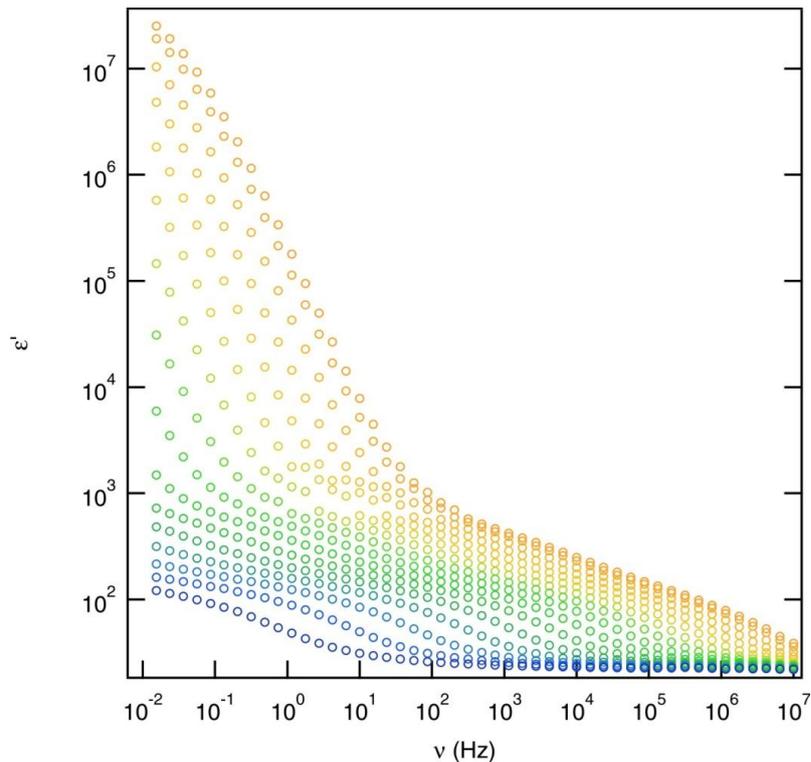


Abbildung 54:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Permittivitätsspektrum von 0.1 Hz bis 10 MHz, 210°C (rot) bis -100°C (blau).

Alle drei Darstellungsformen der Ergebnisse der Impedanzmessung lassen auf dasselbe Ergebnis schließen, es gibt einen Ionen-Transportprozess in  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  der zur Leitfähigkeit beiträgt.

### Berechnung der Kapazität C

Die Kapazität ist eine wichtige Größe für die Beschreibung von Batteriematerialien, da sie die maximale Ladungsmenge, welche in einem Material gespeichert werden kann, angibt. Mit den Ergebnissen der Impedanz-Spektroskopie ist es möglich die Gesamtkapazität zu berechnen. Diese Berechnung kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Einerseits über den Nyquist-Plot, andererseits über das Permittivitätsspektrum.

- Aus dem Nyquist-Plot können der Widerstand  $R$  (durch Verlängerung des Halbkreises - Schnittpunkt mit der Abszisse) und  $\nu_{max}$  (und daraus folglich  $\omega_{max} = \nu_{max} \cdot 2\pi$  berechnet) abgelesen werden. Anschließend kann die Formel  $\omega_{max} \cdot R \cdot C = 1$  auf  $C$  umgeformt werden. Hierbei ergibt sich ein Wert von  $C = 5,36 \cdot 10^{-11}$  F bzw. 53,6 pF.

- Wird  $\varepsilon'$  aus dem Plateau des Permittivitätsspektrum abgelsen, so kann in die Formel  $C = \varepsilon' e_0 \frac{A}{l}$  eingesetzt werden um  $C$  zu berechnen. In diesem Fall wurden für  $\varepsilon' = 116,21$  und für  $A = 0,196$  cm bzw. für  $l = 1,27 \cdot 10^{-2}$  cm, sowie  $e_0$  mit  $8,854 \cdot 10^{-14}$  F/cm eingesetzt. Dadurch ergibt sich ein Wert von  $C = \underline{1,59 \text{ pF}}$ .

Die berechneten Kapazitäten stimmen gut überein, wodurch bestätigt wird, dass diese vom selben Transportprozess im Material kommen. Bei hohen Temperaturen tritt also nur ein Transportprozess auf. Die Werte sind mit 53,6 pF und 1,59 pF gering und können durch Literaturvergleiche dem Bulk-Bereich zugeordnet werden. Irvine et al. [13] haben 1990 nachgewiesen, dass verschiedene Bereiche im Material unterschiedliche Kapazitäten aufweisen. Hier beschreiben sie zum Beispiel, dass Kapazitäten im nm-Bereich auf Transportprozesse an Oberflächen und ferroelektrischen Bulk-Material zurückzuführen sind, wobei Kapazitäten im  $\mu\text{m}$ -Bereich auf Transporte an den Grenzflächen zwischen Elektrode und Probe schließen lassen. Kapazitäten mit Werten im Bereich einiger pF kommen im Bulk-Bereich vor.

#### Berechnung der Aktivierungsenergie

Mittels des Arrhenius-Plots kann die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit dargestellt werden. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  lässt sich aus der Steigung der Gerade ablesen und beträgt 0,70 eV.

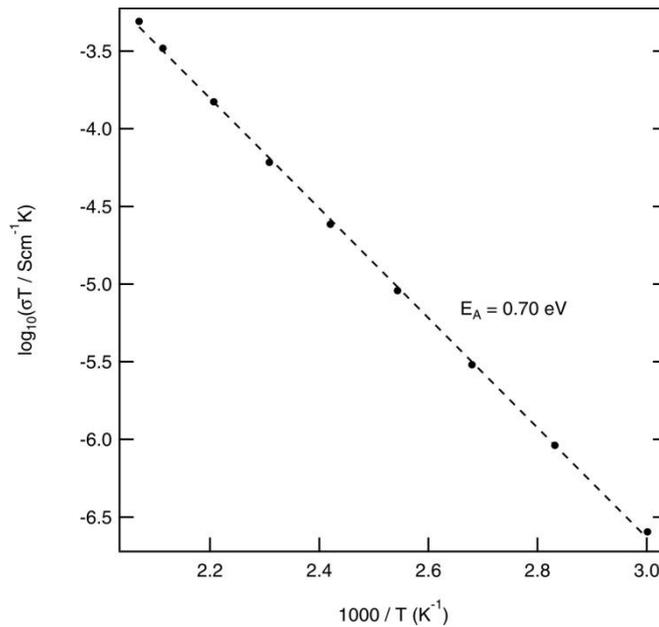


Abbildung 55:  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  - Arrhenius Plot - Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Die Steigung entspricht der Aktivierungsenergie ( $E_A = 0,70 \text{ eV}$ ).

### Vergleich der Aktivierungsenergien von NMR und Impedanz

Mit der NMR- und der Impedanz-Technik ist es möglich, Transportprozesse von Ionen im Kristallgitter zu untersuchen. Allerdings sind diese beiden Methoden auf ganz unterschiedliche Längenbereiche sensitiv und ergänzen sich somit sehr gut. Die NMR-Messung ist eine kurzreichweitige Methode, mit ihr spürt man lokale Sprünge auf und kann direkt die elementaren Sprungbarrieren messen. Wobei man mit Leitfähigkeitsmessungen den Transport im Durchschnitt betrachtet, also den langreichweitigen Transport, z.B. auch Sprünge zwischen den Kanälen oder über Korngrenzen hinweg. Das ist auch der Grund, weshalb hier die Aktivierungsenergien viel höher als bei der NMR sind.

Das untersuchte  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  Material zeigt für langreichweitige Transporte im Bulk eine Aktivierungsenergie von 0,70 eV. Für kurzreichweitige Transportprozesse ist eine Aktivierungsenergie von 0,15 eV (abgeschätzt aus der Niedertemperaturflanke der Sprungrate  $1/T_1$ ) nötig.

## Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Lithium-Ionen Transportprozesse durch die Materialien  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  und dem Orthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .

Beim quasi-1D-Li-Ionenleiter  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  wurde die Diffusion der Kationen durch die Kanalstruktur ermittelt. Hierfür wurden die  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  Kerne untersucht. Zuerst wurden Relaxationsmethoden ( $T_1$ ,  $T_{1\rho}$ ,  $T_2$ ) bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. In den Spektren war hier jeweils nur ein Signal bzw. eine Li-Position zu sehen. Auch die Relaxationszeiten deuteten auf nur einen Prozess hin. Es wurden weitere NMR-Messungen (Magic Angle Spinning und Spin-Alignment Echo) unternommen um diese Annahme zu bestätigen. Dies gelang einerseits mittels eines MAS-Spektrums. Da die Struktur aber zwei mögliche Lithium Plätze aufweist (Oktaeder- und Tetraeder-Plätze), konnte nicht ausgeschlossen werden, dass beide Plätze besetzt sind, aber nur ein Teil der Li-Ionen mobil ist. Um die Wechselwirkung der der Kerne mit der elektronischen Umgebung zu untersuchen wurde ein SAE-Experiment gemacht.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden folgendermaßen interpretiert: Bei dem Material  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  kann ein Li-Transportprozess nachgewiesen werden. Dieser wird in den Kanälen (Tetraeder-Plätze) angenommen. Diese Schlussfolgerung stimmt auch mit den Werten und Interpretationen von Orera et al. [17] überein. Des Weiteren wurde das Material auch mittels Impedanz-Messungen untersucht. Hier konnte ebenfalls nur ein Transportprozess nachgewiesen werden, welcher dem Bulk-Bereich zugeordnet werden konnte. Die Leitfähigkeit von  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  ist bei tiefen Temperaturen schlecht, erst bei hohen Temperaturen wird das Material zu einem moderaten Ionenleiter. In Zukunft wird das Material mit Lithium interkaliert um zu sehen, ob bzw. wie sich die Transporteigenschaft mit dem Li-Gehalt verändert.

Das zweite Material, der 3D-Ionenleiter Orthosilikat  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  sollte auf Li-Austauschprozesse untersucht werden. Es wurde ein hochauflösendes 2D-NOSEY Experiment durchgeführt. Allerdings kam es zu einem technischen Problem, wodurch die Messung nicht vollständig ausgeführt werden konnte. Eine Interpretation der unvollständigen Daten ist nicht wirklich sinnvoll.

Dieses Experiment sollte in Zukunft wiederholt werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Z. Xu and J. F. Stebbins, "Cation Dynamics and Diffusion in Lithium Orthosilicate: Two-Dimensional Lithium-6 NMR," *Science* (80-. ), vol. 270, no. 5240, pp. 1332–1334, 1995.
- [2] M. E. A. Y. De Dompablo, J. Garc'ia, A. Várez, and F. GARC'ia-Alvarado, "Electrode characteristics of Li<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-ramsdellite processed by mechanical grinding," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 18, pp. 3981–3986.
- [3] T. Tang, Z. Zhang, J.-B. Meng, and D.-L. Luo, "Synthesis and characterization of lithium silicate powders," *Fusion Eng. Des.*, vol. 84, no. 12, pp. 2124–2130, 2009.
- [4] M. Wilkening and P. Heitjans, "New prospects in studying Li diffusion—two-time stimulated echo NMR of spin-3/2 nuclei," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 35–36, pp. 3031–3036, 2006.
- [5] M. Wilkening, *Ultralangsame Ionenbewegung in Festkörpern*. Berlin: Logos Verlag Berlin, 2005.
- [6] P. W. Atkins and J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4., vollst. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [7] H. Mehrer, *Diffusion in Solids*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [8] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8., überar. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag, 2012.
- [9] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 5. vollst. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
- [10] J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, Second edi. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- [11] M. Wilkening, J. Heine, C. Lyness, A. R. Armstrong, and P. G. Bruce, "Li diffusion properties of mixed conducting TiO<sub>2</sub>-B nanowires," *Phys. Rev. B*, vol. 80, no. 6, p. 64302, Aug. 2009.
- [12] J. Jeener and P. Broekaert, "Nuclear Magnetic Resonance in Solids:

- Thermodynamic Effects of a Pair of rf Pulses,” *Phys. Rev.*, vol. 157, no. 2, pp. 232–240, 1967.
- [13] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [14] V. Epp, “Impedanzspektroskopie an gemischtleitenden Mikro- und Nanokristallinen Lithium-Ionenleitern,” Gottfried Wilhelm Leibnitz Universität Hannover, 2008.
- [15] K. Funke, “Impedanzspektroskopie Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie,” 2002.
- [16] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Second Edi. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [17] A. Orera, M. T. Azcondo, F. García-Alvarado, J. Sanz, I. Sobrados, J. Rodríguez-Carvajal, and U. Amador, “Insight into Ramsdellite  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  and Its Proton-Exchange Derivative,” *Inorg. Chem.*, vol. 48, no. 16, pp. 7659–7666, 2009.
- [18] B. H. W. S. de Jong, D. Ellerbroek, and A. L. Spek, “Low-temperature structure of lithium nesosilicate,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ , and its  $\text{Li}1s$  and  $\text{O}1s$  X-ray photoelectron spectrum,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 50, no. 5, pp. 511–518, 1994.
- [19] B. Stanje, V. Epp, S. Nakhal, M. Lerch, and M. Wilkening, “Li Ion Dynamics along the Inner Surfaces of Layer-Structured  $2\text{H-Li}_x\text{NbS}_2$ ,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4089–4099, 2015.